Ueber optisch-aktive Derivate des 1.1.4.5.5. Pentamethyl-cyclopentan

---

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der
Universität Basel

von

Paul Läuger

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei R. G. Zbinden & Co.
1919

Ueber optisch-aktive Derivate des 1.1.4.5.5. Pentamethyl-cyclopentan

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der
Universität Basel

von

Paul Läuger

aus Basel

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei R. G. Zbinden & Co.
1919

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, den 23. Januar 1919.

Prof. Dr. **H. Zörnig,**
Dekan.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Hans Rupe

meinen wärmsten Dank auszusprechen für das rege Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat und für die bewährten Ratschläge, die ich von ihm erhalten habe.

Basel, Januar 1919.

Anmerkung.

Die verkürzte Fassung der vorliegenden Arbeit ist so gehalten, dass der chemisch-theoretische Teil vollständig wiedergegeben wurde, im experimentellen Teil jedoch nur die Hauptkörper und ihre Reaktionen zur Erwähnung gelangen.

Die Zusammenstellung der Resultate ist zugleich auch als ungefähre Inhaltsangabe des Manuskripts gedacht.

Die interessanten optisch-theoretischen Ergebnisse werden von Herrn Prof. Dr. H. Rupe im Zusammenhang mit andern Arbeiten veröffentlicht werden.

Das ganze Manuskript ist Eigentum der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung und kann daselbst eingesehen oder entliehen werden.

Meinen lieben Eltern und meinem
lieben Bruder in Dankbarkeit
zu eigen.

Einleitung.

Zweck der Arbeit.

In dem noch relativ spärlichen chemischen Tatsachenmaterial, das notwendig ist für die Untersuchungen zwischen Konstitution und optischer Aktivität, fehlte unter anderem ein leicht zugänglicher primärer Alkohol mit optisch aktiven Eigenschaften.

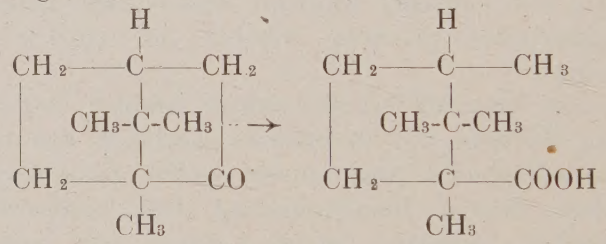
Bis jetzt kam als optisch aktiver Alkohol fast nur das Menthol in Betracht, ein sekundäres Karbinol, das eben als solches auch Nachteile haben musste, zudem der optisch aktive Amylalkohol, dessen Reindarstellung fast unüberwindliche Schwierigkeiten bereitete. Meine Aufgabe war nun, einen primären, optisch-aktiven Alkohol leicht zugänglich zu machen, um daran neue Untersuchungen zu knüpfen auf dem Gebiete der optischen Aktivität.

Diese Aufgabe konnte ich insofern lösen, als es mir gelang, in guter Ausbeute und mit relativ wenig Hilfsmitteln zu einem solchen zu gelangen. Die Bedeutung für Synthese ist klar: Das nächste Ziel musste sein, zum zugehörigen Aldehyd zu gelangen, welch letzterer durch seine Reaktionsfähigkeit die Möglichkeit darbot, weitere schwer zugängliche Verbindungen darzustellen.

Theoretischer Teil.

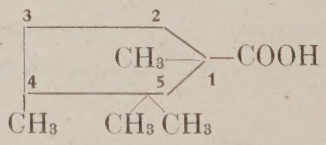
Chemisch-theoretischer Teil.

Guerbet[1]) gab vor einigen Jahren den Weg an, wie man in guter Ausbeute vom Kampher zur Kampholsäure gelangen kann. Das Verfahren wurde vor zwei Jahren von Jantsch etwas ausgearbeitet und besteht theoretisch darin, dass der eine, die Keto-Gruppe enthaltende Cyclopentanring hydrolytisch aufgesprengt wird:



Diese Aufspaltung geschieht in guter Ausbeute bei Verwendung von Kaliumhydroxyd unter Druck bei 280°—290°. Bedingung ist dabei, dass die Schmelze kontinuierlich gerührt oder geschüttelt wird (Schüttelofen). Natriumhydroxyd gibt viel Schmieren.

Die Kampholsäure oder 1. 4. 5. 5. Tetramethylcyclopentanameisensäure



ist eine sehr schwache Säure. Ihre Alkalisalze werden schon durch Kohlensäure ausgefällt. Die direkte Veresterung mit Alkoholen unter dem katalytischen Einfluss von Wasserstoffionen ist, wie schon Kachler[2]) fand, unmöglich. Die freie

[1]) Guerbet, Bull. soc. chim. [3] 11, 491—496.

[2]) Kachler, A. 162, 259.

Karbonsäure erweist sich als sehr wenig reaktionsfähig und ähnliche Eigenschaften werden wir auch beim entsprechenden Aldehyd finden.

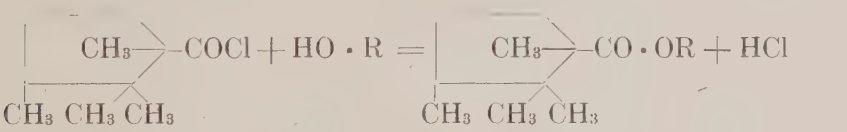
Die Verhältnisse in der gegenseitigen Absättigung haben hier — und das zeigen deutlich meine Untersuchungen über den Aldehyd — ihr Optimum erreicht; wir haben es hier nicht mehr mit einem Derivat des Kamphers zu tun, in dem die Keto-Gruppe viel zur Reaktionsfähigkeit seiner Derivate beiträgt, sondern mit einem Abkömmling des Cyclopentans. Dieser Cyclopentanring, an sich schon das stabilste Ringsystem, das wir kennen, ist zudem noch elektropositiver geworden durch vier substituierende Methylgruppen und drückt der Campholsäure, sowie ihren Derivaten seinen eigenen Stempel auf. Unter diesen Gesichtspunkten können wir die entstehenden Verbindungen und ihre Reaktionen besser verstehen und beurteilen; ihre Ableitung vom Radikal

1. 4. 5. 5. Tetramethylcyclopentan-1 (siehe Anmerkung)[1])

findet deshalb ihre grösste Rechtfertigung.

Die Darstellung der Ester der Kampholsäure erfolgte überall nach dem gleichen Schema:

Einwirkung von Säurechlorid auf die entsprechenden Hydroxylverbindungen (Alkohol oder Phenol)



Die direkte Bindung des entstehenden Chlorwasserstoffs war meist gar nicht nötig. Die Ester waren nur teilweise bekannt[2]), sie besitzen alle einen unangenehmen herben Geruch und sind mit Ausnahme des β-Naphtolesters, von öliger Beschaffenheit.

Diese verschiedenen Ester sind für mich wichtig geworden für eine Untersuchung, die sich anschloss an die Arbeiten von

---

[1]) Im Folgenden sei für das Radikal Tetramethylcyclopentan-1 die Abkürzung — 1.4.5.5. T. an — angewandt.

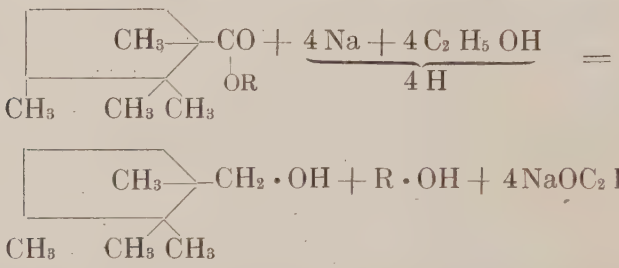
[2]) B. 27. R. 753.

Jantsch[1]), der nach der

Bouveault-Blanc'schen Reduktions-Methode

mit Natrium und Alkohol den Aethylester zum primären Carbinol reduziert hat, aber in so schlechter Ausbeute, dass an eine grössere Untersuchung des erhaltenen Körpers gar nicht zu denken war.

Die Bruttogleichung für diese Reaktion würde lauten:



Dieser primäre Alkohol das Tetramethylcyclopentan-Carbinol-1 musste unbedingt in besserer Ausbeute dargestellt werden, um es zum Ausgangsmaterial für verschiedene Untersuchungen zu machen.

Ich stand also vor der weiteren Aufgabe, das Wesen der Bouveault-Blanc'schen Reaktion — denn sie ist ungefähr die einzige, um von einer Carbonsäure zum zugehörigen Carbinol zu gelangen — zu studieren und nach den eventuell gewonnenen Gesichtspunkten die Reduktion des Kampholsäure-Esters durchzuführen. Zwei Fragen waren dabei für mich massgebend:

1. Welche Rolle spielt die Temperatur?
2. Ist die Reaktion abhängig vom Grade der Verseifbarkeit der einzelnen Ester?

Den Einfluss der Temperatur studierte ich am Kampholsäureaethylester, den ich mit Natrium und absolutem Alkohol (also bei ca. 80—90°) reduzierte, dann in siedendem Toluol (ca. 110°) und zuletzt in siedendem Xylol (ca. 140°). Eine merkliche Beeinflussung der Ausbeuten lässt sich aber nicht konstatieren.

Die Temperatur hat also keinen bestimmenden Einfluss auf die Reaktion.

[1]) Jantsch, Dissert., Basel 1917.

Die zweite Frage ist schon interessanter und schien von vornherein positive Resultate zu ergeben. Schon vor einigen Jahren wurde in gleicher Weise nach Bouveault-Blanc der Pulegensäureester zum primären Karbinol mit gutem Erfolg (% reduziert[1]). Aus einer Stelle dieser Arbeit ist zu entnehmen, dass dieser Ester leicht verseifbar ist, auf jeden Fall wird derselbe bei der Trennung des entsprechenden Karbinols über die Phtalestersäure in alkalischer Lösung durch den Wasserdampf vollständig hydrossiert. Es galt nun in unserem Fall einen leicht verseifbaren Ester der Kampholsäure darzustellen, um dann die aufgestellte Vermutung zu bestätigen.

Wir haben schon weiter oben erwähnt, dass die Kampholsäureester nur über das Säurechlorid darzustellen sind. Ihre schwere Verseifbarkeit ist deshalb nicht verwunderlich. Die Ester der aliphatischen Reihe, der Aethyl, Isobutyl- und Isoamylester lassen sich durch Säure überhaupt nicht verseifen, wohl aber, wenn auch nur in wenigen Prozenten, durch starkes alkoholisches Kalium- oder Natriumhydroxyd. Die Behauptung von Guerbet in dieser Beziehung ist unrichtig.[2]) Titrationen bei alkalischer Verseifung der verschiedenen Ester zeigten die übliche Gesetzmässigkeit. Die Phenol- und β-Naphtolester aber sind sehr leicht verseifbar. Vielleicht dass eine spätere Untersuchung genaue Messungen über die Verseifungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Ester mitteilt.

Diese erwähnten Ester der Kampholsäure wurden nun der Reihe nach unter gleichen Bedingungen mit Natrium und Alkohol reduziert, wobei folgende Reihe aufgestellt werden kann:

Kampholsäureaethylester	10—15 %	an reinem Karbinol
Kampholsäureisobuthylester	22 %	
Kampholsäureisoamylester	25 %	
Kampholsäurephenolester	94—96 %	
Kampholsäure β-Naphtolester . . .	64 %	

[1]) Bürgin, Diss., Basel.

[2]) Guerbet (Bull. soc. chim. [3] 11. 491—496) sagt vom Kampholsäureaethylester, dass er sich ganz ähnlich einem echten Aether verhalte, sauer nur durch Jodwasserstoff zu verseifen sei, alkalisch überhaupt nicht.

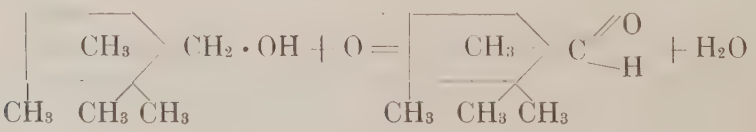
Die Bouveault-Blanc'sche Reduktion ist abhängig vom Grade der Verseifbarkeit der einzelnen Ester.

Theoretisch wird diese Reaktion in zwei Stufen verlaufen, die erste wäre eine Verseifung des Esters, der sofort die eigentliche Reduktion nachfolgt. Freie Karbonsäuren können allerdings nach dieser Methode nicht reduziert werden, oft aber auf elektro-chemischem Wege in saurer Lösung. (Bei einem solchen Versuch war aber die Kampholsäure vollkommen unversehrt, keine Spur von Karbinol hatte sich gebildet).

Zu erwähnen wäre noch das Sinken der Ausbeute beim β-Naphtolester auf 64 %. Ich erhielt bei der betreffenden Reduktion einen Nachlauf, der dem Siedepunkt nach wahrscheinlich ar. und ac. Tetrahydro,β-naphtol war. Der eigentlichen Bouveault-Blanc'schen Reaktion geht wahrscheinlich die Hydrierung des Naphtalinkerns parallel. Dabei entsteht wohl vorwiegend aliphatisch-cyclisches Tetrahydro,β-naphtol, das, weil es mehr aliphatischen Charakter hat, die Verseifung des Esters erschwert und somit hinderlich ist für die Reduktion. Dadurch ist das Sinken der Ausbeute erklärlich, obwohl der Kampholsäure-β-Naphtolester gleich leicht verseifbar ist, wie der Phenolester.

Die Reinigung des Karbinols geschah über die Phtalestersäure, eine Methode, die in der Terpenchemie gerne verwendet wird. Die Ausbeuten sind, wenn auch fast reines Karbinol verwendet wird, nie sehr gute, da sich in der Schmelze zwischen dem Karbinol und dem Phtalsäureanhydrid ein Gleichgewichtszustand einstellt. Die Reinigung kann auch über die Kalziumchloridadditionsverbindung geschehen, welch letztere zu ihrer Bildung fünf bis sechs Tage benötigt, sie ist aber nie eine ganz exakte, dazu zeitraubend.

Der nächste Gedanke, nachdem das primäre Karbinol leicht erhältlich war, musste der sein, durch Oxydation desselben den Aldehyd darzustellen. Nach der Gleichung



sollte also der 1.4.5.5. T.an-Aldehyd-1 entstehen. Die Reaktion gelang unter Verwendung von Chromtrioxyd, jedoch mit unbefriedigender Ausbeute. Kalium bezw. Natriumdichromat und Schwefelsäure, besonders aber Braunstein und Schwefelsäure oxydierten immer weiter zur Kampholsäure.

Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig habe ich methodisch nach folgenden Richtungen hin untersucht:

1. Einfluss der Konzentration des Oxydationsmittels.
2. Einfluss der Temperatur.
3. Einfluss der Reaktionszeit.

Das Optimum der Temperatur liegt zwischen 50—60°, dabei ist ziemlich schnelles Arbeiten Grundbedingung. Zu hohe Konzentrationen schaden, während sich bei mittleren keine einschneidenden Einflüsse geltend machen. Der einzig grosse Nachteil ist wohl der, dass der entstehende Aldehyd nicht sofort weggeschafft werden kann, deshalb die geringen Ausbeuten von nur 12—15 %.

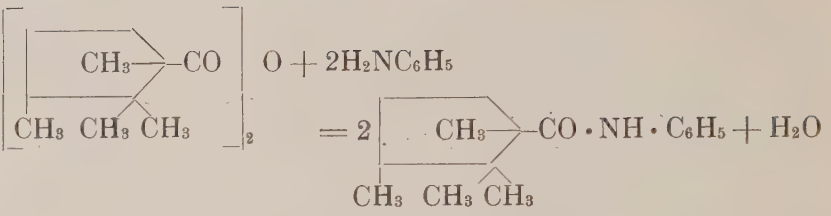
Ich sah mich deshalb nach einem andern Verfahren um und verfiel dabei auf die Merling'sche Methode der Reduktion von Karbonsäuren zu ihren zugehörigen Aldehyden. Eine direkte Reduktion stösst experimentell auf grosse Schwierigkeiten, da die Hydroxyl-Gruppe des Karboxyls durch Reduktionsmittel nicht angreifbar ist, zudem das Ueberschreiten der Aldehydstufe wohl schwerlich zu verhindern wäre. Den ähnlichen Fall haben wir ja auch bei der Bouveault-Blanc'schen Reduktion gesehen, wo ebenfalls nur die Säure-Ester, niemals die freien Karbonsäuren von Natrium und Alkohol in Mitleidenschaft gezogen werden.

Das Merling'sche Verfahren[1]), bisher nur bei hydroaromatischen Säuren mit Erfolg angewendet, hat theoretisch folgenden Gang:

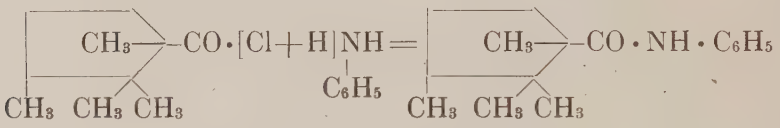
1. Ueberführung von Säure bezw. Säurechlorid in das Anilid.

---

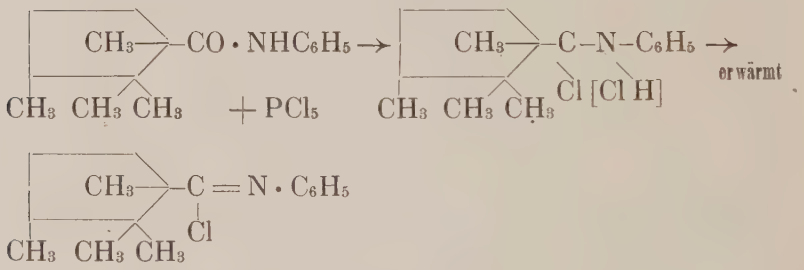
[1]) Merling, Ber. 41. 2064.



Die Reaktion verläuft in 73 %iger Ausbeute mit Kalziumoxyd als Kondensationsmittel und zwar im Autoclaven bei 250—260°. Ich habe die Ueberführung jedoch lieber mit Säurechlorid ausgeführt, dort ist die Ausbeute theoretisch.

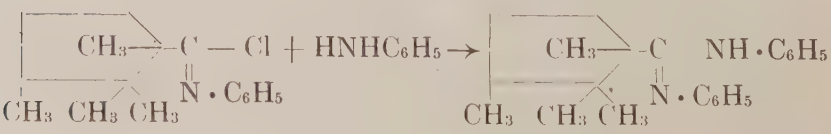


2. Kampholsäurephenylimidchlorid aus



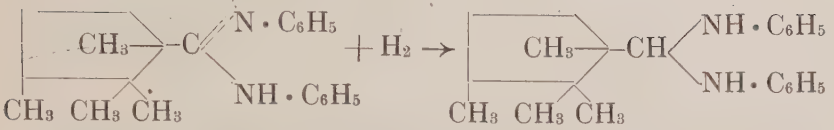
In der Kälte löst sich das zur Chlorierung verwendete Phosphor-Pentachlorid ohne Chlorwasserstoffentwicklung auf. Diese setzt erst ein beim Erwärmen, d. h. das zuerst gebildete 1.4.5.5. T. an. - Ameisensäurephenylamidchlorid geht in das zugehörige Imidchlorid über. Letzteres mit Anilin vermischt gibt

3. 1.4.5.5. T.an-Ameisensäurediphenylamidin



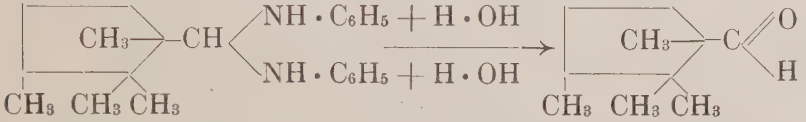
nun kommt

4. die eigentliche Reduktion

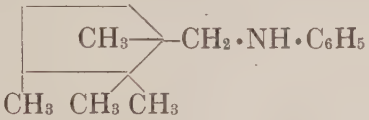


Sie kann einfach als Hydrierung des C = Nbindung aufgefasst werden.

Die Verseifung des letzten Produktes lässt sich mit Schwefelsäure vollziehen.

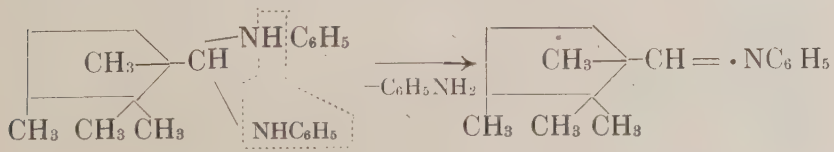


Das Anilin geht als Sulfat in Lösung. Die Methode hat den grossen Vorteil, dass sie ein äusserst reines Produkt liefert, das nach einmaligem Destillieren schon richtige Analysenwerte gibt. Die Verseifung des 1.4.5.5. T.an-Ameisensäurediphenylmethylendiamins-1 wird direkt mit der Wasserdampfdestillation verbunden. Der gebildete Aldehyd ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, im Kolben zurück bleibt eine Oelschicht. die beim Erkalten erstarrt. Diese wurde weiter untersucht und Analysen gaben Werte an, die auf die Formel:



1.4.5.5. T.an-Monomethylanilin-1 stimmen.

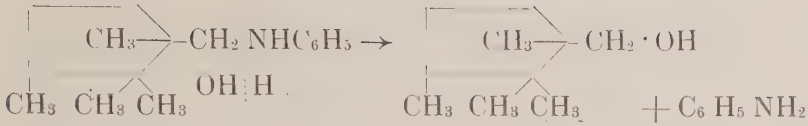
Dieses Derivat lässt sich deuten als hydrierte Schiff'sche Base, die entstanden ist durch Spaltung des Diphenylmethylendiaminkörpers und zwar so, dass in der siedenden Lösung diese Base teilweise unter Anilinabspaltung gespalten wird nach folgendem Schema:



Diese Schiff'sche Base ist selbstverständlich sehr unbeständig, sie wird sofort reduziert zu dem obigen Körper, einem stark abgesättigten System, das sich chemisch sehr indifferent zeigt. Eine Nitrosierung z. B. dieser sekundären Base war völlig unmöglich, trotz einer Reihe von Versuchen.

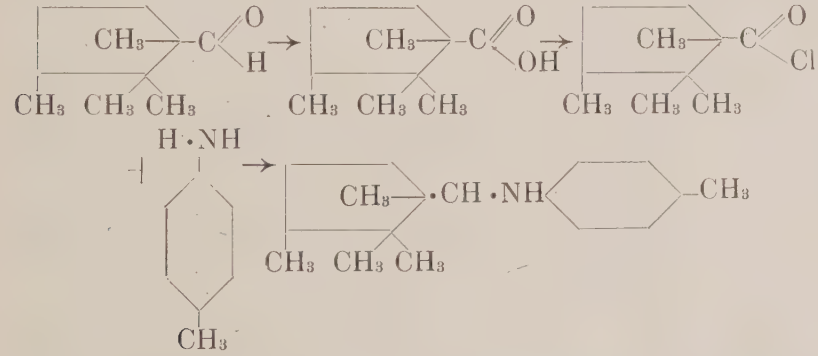
Bei der Darstellung des Aldehydes nach dieser Methode lässt sich, allerdings in sehr geringer Ausbeute, ein polymeres Produkt isolieren, das reaktionsfähiger ist, als das monomere Derivat und alle Aldehydreaktionen zeigt, nur mit grösserer Promptheit. Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode in Eisessig weisen auf den dimeren Aldehyd hin. In Benzol dissoziiert der Körper und zeigt etwas höhere Werte, als der monomere Aldehyd, die Bindung zwischen den beiden Molekeln ist demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit sehr locker. Auf jeden Fall sind innere Kondensationen unmöglich, das ist schon theoretisch vorauszusagen, zudem ist z. B. das Semikarbazon genau identisch mit dem aus dem einfachen Körper erhaltenen und zeigt keine Schmelzpunktsdepression bei vollkommen übereinstimmenden Analysenwerten: Der dimere Aldehyd gibt Reaktionen im Sinne des Monomeren, er zerfällt also sehr leicht. Ueber die Bisulfitverbindung und das Semikarbazon ist er leicht in den monomeren Körper überzuführen, alkoholische Schwefelsäure bewirkt die Depolymerisation sehr unvollständig.

Die Merling'sche Methode liefert, wie erwähnt, einen sehr reinen Aldehyd. Dies jedoch nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen. Wird bei der Verseifung der Diphenylmethylendiaminbase Schwefelsäure von höherer Konzentration als 1,4 gebraucht, so resultiert ein Aldehyd der flüssig bleibt (der Reine ist fest) und von dem ich glaubte ein Isomeres vor mir zu haben, vielleicht die Razemform. Wie sich aber herausstellte, verursachen nur Spuren von Verunreinigungen den flüssigen Zustand, der Schmelzpunkt von 38° sinkt eben stark, selbst so, dass der feste Aldehyd auch in Eis nicht zur Ausscheidung gebracht werden kann. Zuerst dachte ich an verunreinigendes Karbinol, etwa entstanden aus der hydrierten Schiff'schen Base unter dem Einfluss der starken Schwefelsäure.



Angestellte Versuche in dieser Richtung waren aber erfolglos. Den verunreinigenden Körper — er hat den gleichen Siedepunkt, wie der Aldehyd — konnte ich isolieren auf dem Wege, dass ich den „flüssigen Aldehyd“ ins Semikarbazon verwandelte und die durch Wasserdampfdestillation in die Vorlage übergetriebene geringe Oelschicht trennte. — Die Analysenwerte führen zu einer Verbindung, die beinahe unmöglich ist. Die erwähnten Verunreinigungen sind nur in Spuren vorhanden: der Aldehyd zeigt, wie das Karbinol, eine grosse Empfindlichkeit solchen gegenüber.

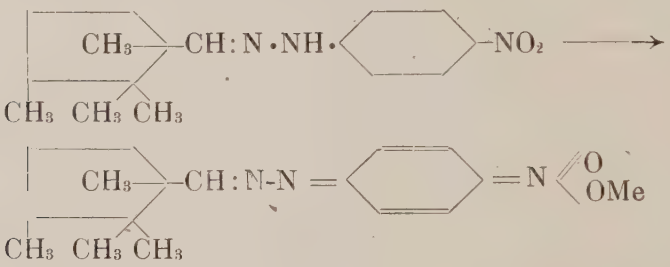
Dieser „flüssige Aldehyd“ wird durch Behandeln mit Chromsäure in die Kampholsäure übergeführt und Letztere mit Thionylchlorid ins zugehörige Säurechlorid. Dieses kondensiert leicht mit p. Toluidin zum Kampholsäureparatoluidid, das durch Umkristallisieren leicht zu reinigen ist und einen scharfen, wohl definierten Sm. besitzt. Die Substanz ist ein gutes Charakteristikum für die d. Campholsäure.



Die Reindarstellung des 1.4.5.5. T. an. Aldehyds-1 gelingt sehr gut über die sich in weissen Blättchen ausscheidende Bisulfitverbindung. Ebenso kann das Semikarbazon leicht mit Phosphorsäure, schwerer mit Oxalsäure verseift werden.

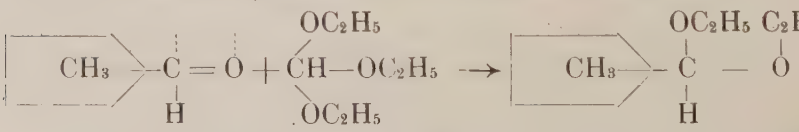
Zur Charakterisierung des Aldehyds dienten mir Kondensationsreaktionen, welche ich mit Verbindungen erhielt,

die leicht bewegliche Aminogruppen enthalten. Ich erwähne das Semikarbazon, das Oxim, die Phenylhydrazone. Ersteres hat einen scharfen, sehr hohen Sm. (220°). Die alkoholische Lösung des p. Nitrophenylhydrazons nimmt mit sehr wenig Natronlauge eine bromrote Farbe an. Diese verschwindet beim Neutralisieren vollkommen. Der Versuch kann beliebig wiederholt werden. Vielleicht dass sich das Alkalisalz, bezw. ein Aethylester einer Pseudosäure bildet, mit chromophoren Eigenschaften.



Auch die freie Base, an sich gelb gefärbt, löst sich in wässerigem Alkali mit dunklerer Farbe, allerdings ist der Umschlag nicht sehr stark.

Unter den Kondensationsreaktionen kommt nur noch das Aldehydacetal zur Besprechung, das aufzufassen ist, als der Diätylester des Ortoaldehyds. Die üblichen Methoden der Acetalisierung versagten vollkommen, allein das Claisen'sche Verfahren mit Ortoameisensäureester führte, obwohl mit schlechten Ausbeuten, zum Ziel. Diese Reaktion speziell kann ja allerdings nicht als direkte Kondensation aufgefasst werden, sondern in gewissem Sinne als Anlagerung. Ich erwähne sie jedoch hier aus dem oben angegebenen Grunde. Der theoretische Vorgang wäre vielleicht folgender:

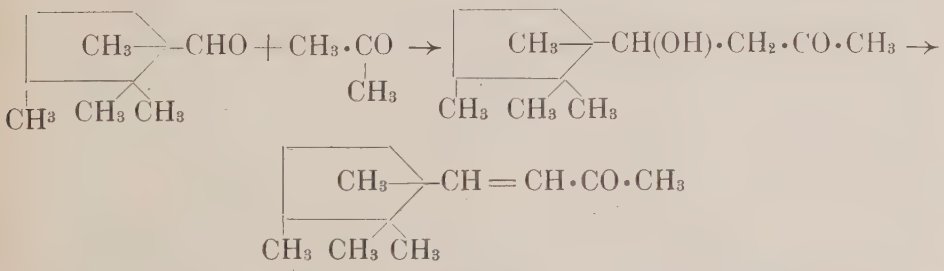


Die, wie noch weiter unten zu erwähnen sein wird, wohl geringen Partialvalenzkräfte an der Ketogruppe des vorliegenden Aldehyds vermögen die Gruppe OB_2H_5 und C_2H_5

anzulagern. Letztere spalten sich ebenfalls gerne aus dem Ortoameisensäureester ab, seine Tendenz zum Uebergang in gewöhnlichen Ameisensäureester ist bekannt.

Ich habe nun viele Kondensationsversuche ausgeführt, aber alle mit negativem Erfolg. Der Aldehyd reagiert leider in dieser Richtung nicht. Das ist sehr schade, denn wir hätten so zu Verbindungen ungesättigter Natur kommen können, die optisch viel Neues geboten hätten. Kondensationen mit Aceton, Acetophenon, Benzadehyd, Glycocoll, Anilin liessen sich auf keine Weise erzwingen. Die Erklärung für dieses auf den ersten Blick merkwürdige Verhalten dürfte sich vielleicht nach folgenden Betrachtungen geben lassen.

Der Cyclopentanring ist stark elektropositiv, die eingeführten Methylgruppen erhöhen diesen Charakter noch mehr. Der ganze 1.4.5.5 T. an-1-Ring wirkt wie ein stark positives aliphatisches Radikal. Das hat natürlich auch seinen grossen Einfluss auf die negative Keto-Gruppe des Aldehyds. — Dadurch muss die —C = O Bindung etwas inniger werden und die nächste Folge ist das Verschwinden von Nebenvalenzkräften am Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atom. Bei diesen, oben angeführten, missglückten Kondensationen geht ja bekanntlich immer (Ausnahme Amino-Gruppen) eine Addition voraus.



Die Hydroxylgruppe braucht allgemein viel Valenzenergie. Die geringen Nebenvalenzkräfte reichen aber nicht aus, um diese zur Bildung zu bringen.

Die Hinderungen in der Fähigkeit, Kondensationsreaktionen einzugehen, liesse sich eventuell auch durch sterische Behinderung erklären. Die Untersuchungen dieser Art sind ja wohl der Hauptsache nach an rein aromatischen Körpern

durchgeführt worden, dass aber hydroaromatische Verbindungen sterisch behindert sein können, beweisen die Arbeiten von van Loon über die cis- und trans-Hexahydromellithsäure. Zudem ist auch in der aliphatischen Reihe diese Eigentümlichkeit beobachtet worden. Im vorliegenden Fall hätten wir ja allerdings den Pentamethylenring und zwar in benachbarter Stellung zur Carboxyl- bezw. Ketogruppe zwei Methylreste, die noch unterstützt würden durch die 1-ständige Methylgruppe.

Diese würden nach der V. Meyer'schen Theorie die Carboxylgruppe räumlich behindern, unter Zuhilfenahme der Kauffmann'schen Valenz-Hypothese aber durch direkte Beeinflussung der Valenzkräfte das Karboxylwasserstoffatom unbeweglich machen, bezw. die Partialvalenzen der Ketogruppe stark in Anspruch nehmen. Das Methylketon z. B. zeigt nun aber ein Oxim, ein Semikarbazon u. s. w., was nicht der Fall sein dürfte, wenn wirkliche sterische Hinderung vorhanden wäre. Näher auf die Diskussion dieser Absättigungsverhältnisse einzugehen hat keinen Wert; es sei nur kurz erwähnt, dass theoretisch bei einem Fünfring sterische Behinderung viel weniger in Erscheinung treten sollte, als bei einem Sechsring durch seine engere Anordnung.

Additions-Reaktionen: Die Ammoniakadditionsverbindung des 1.4.5.5. T. an-Aldehyds-1 ist nur in der Kälte beständig, bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sie sich unter Regeneration der Komponenten.

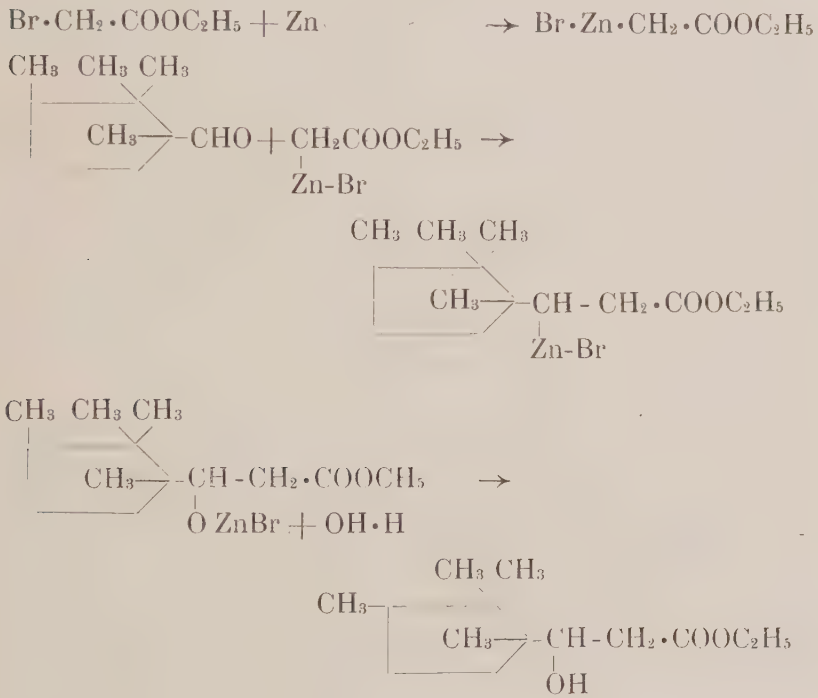
Die Bisulfitverbindung ist schon viel beständiger, obwohl zu ihrer Bildung längere Zeit notwendig ist.

Das Nitril der 1.4.5.5. T. an-Glykollsäure-1 wurde direkt mit wasserfreier Blausäure hergestellt unter Verwendung von Kaliumcyanid als Katalisator. Ausgezeichnet ist diese Substanz durch ihr stark ausgeprägtes Kristallisationsvermögen: wird jedoch versucht durch Verseifung zur entsprechenden Glykolsäure zu gelangen, so wird jedesmal Blausäure abgespalten. Eine ganze Versuchsserie war völlig ergebnislos. Auch Versuche zur vielverwendeten direkten Esterbildung durch Erhitzen des Oxynitrils mit alkoholischer Schwefelsäure unter Druck ergab nicht den gewünschten Körper, sondern ein Oel

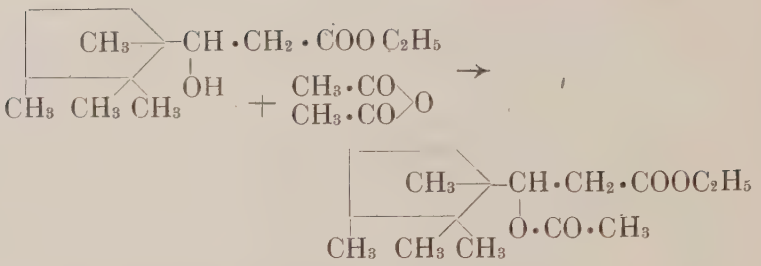
von hohem Kohlenstoffgehalt. Die Mengen desselben waren so gering, dass Untersuchungen über seine Struktur nicht ausgeführt werden konnten.

Die merkwürdige Leichtigkeit, mit der der Aldehyd mit Organometallen reagiert, ist frappant.

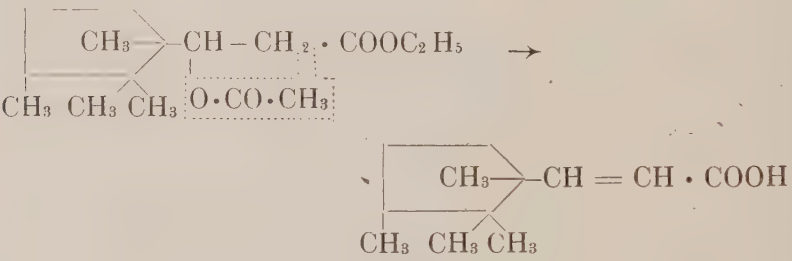
Besonders die Saytzeff-Reformatzky'sche Synthese bietet viel Interessantes. Theoretisch lässt sich die Reaktion wie folgt deuten:



In der Tat entsteht auch, wenn die Reaktion in reinem Benzol vorgenommen wird in guter Ausbeute 1.4.5.5. T. an-Oxypropionsäureaethylester, eine Verbindung, die sehr stabil ist, denn sie lässt sich unter normalem Druck sogar ohne Zersetzung destillieren. Als Oxysäureester sollte eine Wasserabspaltung möglich sein. — Kocht man aber mit Essigsäureanhydrid, so entsteht keine Spur des ungesättigten Säureesters, sondern die β-ständige Hydroxylgruppe wird acetyliert, es entsteht der 1.4.5.5. T. an-Acetyloxypropionsäureaethylester.



Dieser verseift, spaltet Essigsäure ab, unter gleichzeitiger Hydrolyse des Aethylesters.

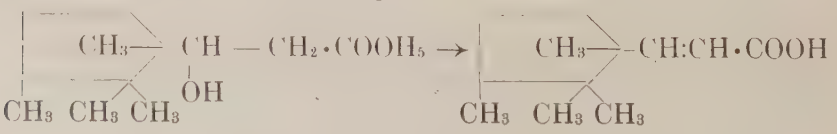


Wir kommen auf diese Weise direkt zur 1.4.5.5. T. an-Akrylsäure-1.

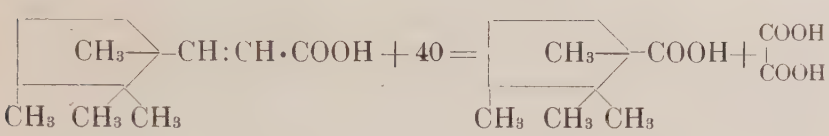
Diese ist auch noch auf folgende Weise zu bekommen.

1.4.5.5. T. an-Oxypropionsäureester wird mit Phosphortribromid bromiert, da sich mit Bromwasserstoff die Bromierung nicht ausführen lässt. Dieser brom-substituierte Ester spaltet von selbst HBr. ab, besonders leicht in der Wärme, in der Kälte schon beim Durchschütteln mit Alkalien. Der entstehende ungesättigte Ester ist aber nie ganz rein, noch weniger die daraus durch Verseifung gewonnene Säure. Als Darstellungsmethode ist die oben erwähnte weitaus die Beste; sie gibt bei einigermassen guten Ausbeuten ein überaus reines Produkt.

Wird 1.4.5.5. T. an-Oxypropionsäureester-1 mit alkoholischem Kali verseift, so lässt sich die freie Säure erhalten, die beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid — im Gegensatz zu ihrem Ester Wasser abspaltet:

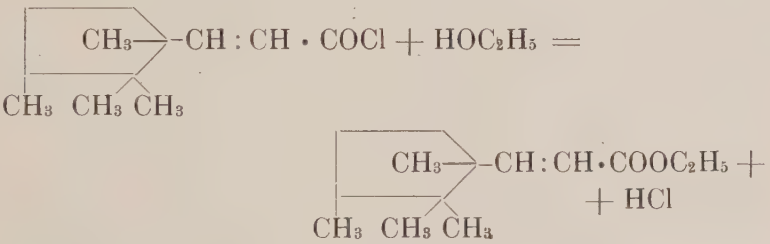


Die ungesättigte Säure mit Kaliumpermanganat in der Kälte alkalisch oxydiert, gibt einerseits Kampholsäure, daneben Oxalsäure.

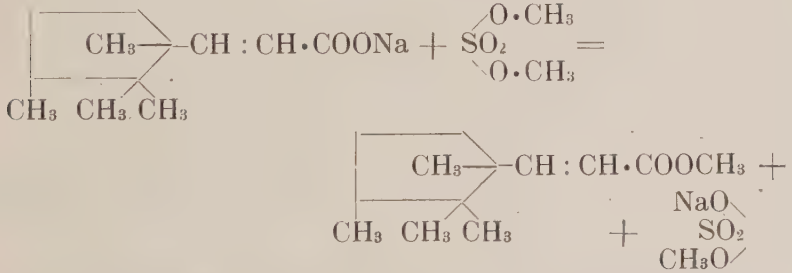


Wir haben gesehen, dass die Kampholsäure direkt sich nicht verestern lässt, sie ist zu schwach. Ganz anders mit der vorliegenden ungesättigten Säure. Unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der Säure kann man leicht zu Estern gelangen, selbstverständlich auch über das mit Thionylchlorid dargestellte Säurechlorid.

a)

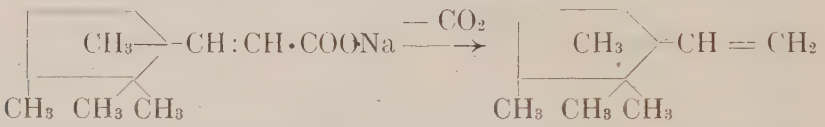


b) mit Dimethylsulfat



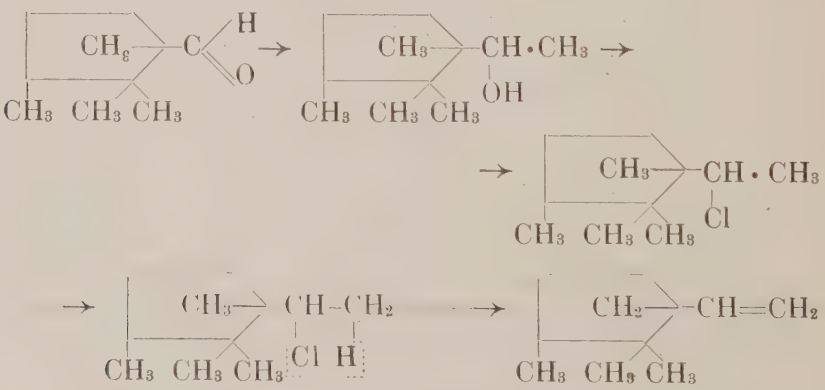
Die stärkere Säurenatur ist also mit Verlängerung der Kette hervorgetreten; in dem vorliegenden Falle ist sie hauptsächlich bedingt durch die doppelte Kohlenstoffbindung. Die freie Oxysäure ist immer noch sehr schwach, allerdings im Vergleich zur Kampholsäure viel reaktionsfähiger. Interessant ist nun aber auch die Tatsache, dass weder Säure, noch Säureester Brom- oder Bromwasserstoff an die doppelte Bindung

addieren. Brom tritt nur substituierend in den Cyclopentankern ein. An welcher Stelle ist unbekannt. Die Erklärung für diese Erscheinung dürfte eine analoge sein, wie ich sie früher schon bei den Kondensationen gegeben habe. An den β-ständigen Kohlenstoffatomen sind eben nur noch geringe Valenzkräfte vorhanden durch die stark elektropositive Natur des Kerns. — Darnach erscheint die leichte Bromwasserstoff-Abspaltung bei dem aus dem β-Oxyester mit Phosphortribromid erhaltenen 1.4.5.5. T. an-Brompropionsäureester-1 leicht verständlich. Das β-Kohlenstoffatom ist eben in diesem Fall „überlastet". Diese Absättigungsphänomene üben ihre Wirkungen auf die ganze Seitenkette aus, die CO_2-Abspaltung, sowohl aus der freien Säure, wie dem Natriumsalz verlief überaus schlecht; zur näheren Untersuchung des nach der Gleichung:



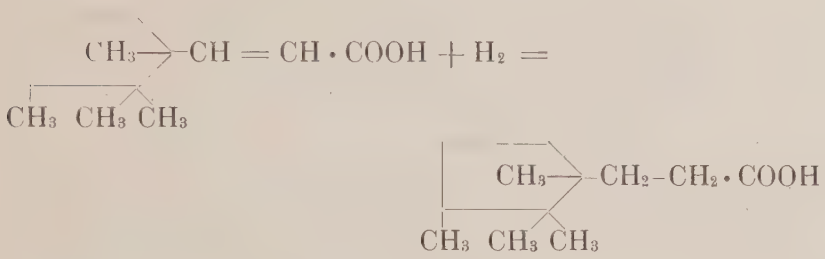
entstandenen 1.4.5.5. T. an-Aethylen-1 schlug ich folgenden Weg ein:

Das 1.4.5.5. T. an-Methylkarbinol-1 wird mit Pentachlorid chloriert und das entstehende Produkt mit Pyridin 1 gekocht, wodurch HCl. abgespalten wird.



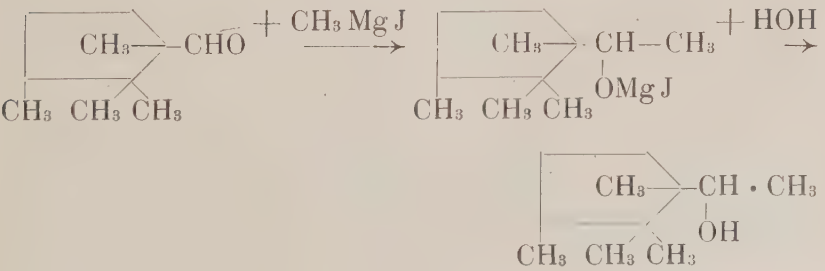
Dieses Cyclopentanderivat ist identisch mit dem durch CO_2-Abspaltung gewonnenen, chemisch ist es zu deuten, als 1. Vinyl—1.4.5.5. T. an.

Die Anlagerung einer Molekel Wasserstoff an die ungesättigte Säure gelingt unter Verwendung von hochprozentigem Nickel als Katalysator, sie verläuft langsam, ergibt aber fast theoretische Ausbeuten.

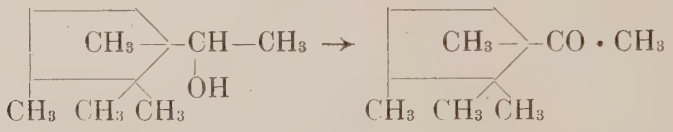


Die Saure, 1.4.5.5. T. an-Propionsäure-1 bildet ein schön kristallisiertes Magnesiumsalz, das als Charakteristikum für diese Säure dienen kann. — Ihr Aethyl-Ester habe ich über das Säurechlorid dargestellt. — Die Säure bildet ein mittelschwer lösliches Natriumsalz: in Alkaliüberschuss ist es, wie das der ungesättigten Säure und im Gegensatz zu dem der Kampholsäure, leicht löslich, wie überhaupt die Säure von eher stärkerer Natur ist, als die Letztgenannte. Das liess sich voraussehen, denn die Entfernung der Karboxylgruppe vom direkt beeinflussenden Kern ist ja viel grösser geworden. Diese stärkere Säurenatur wird augenscheinlich gemacht durch die leichte Esterifizierbarkeit mit Alkohol und HCl.

Die Grignard'schen Reaktionen verliefen ebenfalls sehr gut. Es möge hier zuerst erwähnt sein das aus Methylmagnesiumbromid und dem Aldehyd zu erhaltene 1.4.5.5. T. an-Methylkarbinol-1



Durch Oxydation mit Chromsäure-Eissessig kann man zum zugehörigen Keton kommen, das vor kurzem Ch. Kloppenburg[1]) mit Zinkmethyl dargestellt hat.



Dies ist erkenntlich an seinem angenehmen Geruch und am Sm. seines Semikarbazons, der 6° höher liegt, als derjenige des Aldehyds. Dieses 1.4.5.5. T. an-Methylketon-1 kann — allerdings mit geringen Ausbeuten — nach der Schlotterbeck'schen Reaktion mit Hilfe von Diazomethan zugänglich gemacht werden. Sie verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach so, dass intermediär ein Furodiazol auftritt, das aber unter Stickstoffentwicklung sofort zerfällt. (Siehe 4. Kap. exp. Tl.) Auch hier wurde das freie Methylketon in's Semikarbazon verwandelt und dadurch gereinigt.

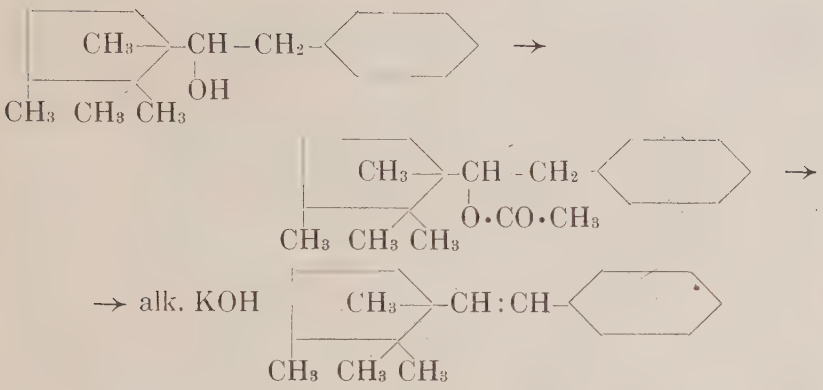
Ganz analog liess sich das 1.4.5.5. T. an-Phenylkarbinol-1 darstellen. Es wäre nun optisch von grossem Interesse gewesen durch Oxydation desselben zum gehörigen Keton zu gelangen. Alle diesbezüglichen Versuche schlugen fehl. Auch von anderer Seite und mit anderen Methoden ist schon versucht worden, diesen Körper darzustellen, aber auch ohne Erfolg.[1]) Es ist demnach anzunehmen, dass diese Keton entweder schwer beständig ist, oder überhaupt nicht existiert. Der Grund für dieses Verhalten ist mir nicht ganz klar, vielleicht lässt sich aus dem fortwährenden Entstehen von 1.4.5.5. T. an-Aldehyd-1 eine ähnliche Erklärung geben, wie schon früher, d. h. sterische Behinderung könnte hier möglich sein.

Bessere Erfolge zeitigten

die Versuche mit Benzylmagnesiumchlorid.

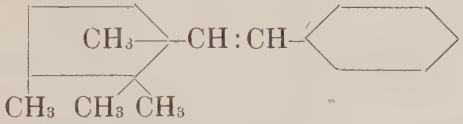
Es entsteht zuerst das 1.4.5.5. T. an-Benzylkarkinol-1, das beim Versuche mit Essigsäureanhydrid eine Molekel Wasser abzuspalten zum grössten Teil am Hydroxyl acetyliert wird.

[1]) Kloppenburg, Dissertat. 1919, Basel.



Ich erhielt dann aber beim Kochen mit alkoholischem Kali glatt und quantitativ das

symetrische 1.4.5.5. T. an-Phenylaethylen-1.



Dieser Reaktionsverlauf ist nach den bei der ungesättigten Säure besprochenen Verhältnissen nicht mehr verwunderlich.

Hier im Anschluss möchte ich noch kurz sprechen von den Nebenvalenzverbindungen, die der 1.4.5.5. T. an-Aldehyd-1 mit den diesbezüglichen Nebenvalenzreagenzien eingeht. Sie sind begreiflicherweise nicht als feste Körper isolierbar, nur in Lösung einigermassen beständig.

Reiner Aldehyd in abs. Benzol gelöst, gibt mit 1—2 Tropfen konz. HCl — nach einigen Minuten — eine gelbe Färbung, die schwach grün fluoresziert.

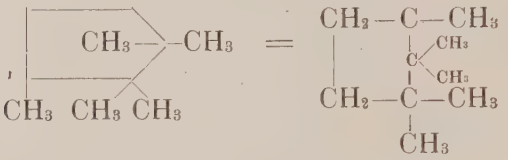
Ebenso Schwefelsäure; die Färbung kommt hier jedoch schneller zum Vorschein, ist aber dunkler.

Wasserfreies Zinntetrachlorid gibt eine prachtvoll dunkelrotbraune Flüssigkeit, deren Farbe beim Versetzen mit Wasser in ein schmutziges Gelb umschlägt.

Salpetersäure der passenden Konzentration erzeugt schwach hellgelbe Farbe; das Additionsprodukt ist auch hier nicht isolierbar.

Zum Schluss möchte ich noch erwähnen die Versuche zur Darstellung des Grundkohlenwasserstoffs der gesamten vorliegenden Arbeit, das

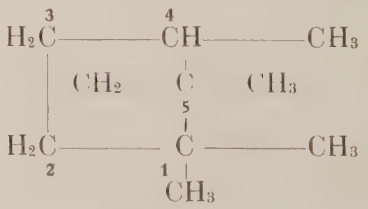
1.1.4.5.5.-Pentamethylcyclopentan



Ich versuchte zuerst die Reduktion des 1.4.5.5. T. an-Aldehyddichlorids mit Jodwasserstoff und Phosphor. Diese Verbindung ist, wie das zu erwarten war, ungeheuer stabil. Ein Dijodid bildet sich wahrscheinlich intermediär nicht. Auf jeden Fall setzt unterhalb 200° auch nach langem Erhitzen die Reduktion nicht ein; oberhalb dieser Temperatur zerfällt die Verbindung disrupt.

Auch Zinkstaub und Eisessig führten nicht zum Ziel, ebensowenig andere Versuche der Reduktion.

Erst die Zinkstaubdestillation des Aldehyds gab in schlechter Ausbeute den interessanten Kohlenwasserstoff. Dieser ist natürlich gegen Permanganat beständig und hat im Vergleich zu seinen Derivaten, wie das zu erwarten war, einen sehr tiefen Sd. Er besitzt einen naphtaartigen Geruch und in der Tat zeigt auch seine Formel $C_{10}H_{20}$, dass wir hier ein Naphten vor uns haben, wie solche im kaukasischen Petroleum vorkommen. Wir können also vom Kampfer ausgehend zu einem Naphten, 1.1.4.5.5. Pentamethylcyclopentan gelangen:



Zusammenfassend lässt sich über die Reaktionsfähigkeit sagen:

1. Die Kampholsäure wird, um ihr chemisches Verhalten zu einem guten Ausdruck zu bringen, als 1.4.5.5. Tetramethyl-Cyclopentanameisensäure-1 angesprochen.

2. Der Mangel an Reaktionsfähigkeit beim 1.4.5.5. T. an-Aldehyd-1 für Kondensationen mit Körpern von wenig labilen Gruppen wird erklärt durch den starken elektropositiven Charakter (eventuell durch sterische Behinderung) des tetramethylierten Cyclopentanrings.

3. Geruch, Geschmack und äussere Struktur der eigentlichen Kampherderivate sind Eigenschaften des 1.4.5.5. Tetramethylcyclopentanrings.

4. Die Trägheit der Ketogruppe im Kampher selbst ergibt sich als direkte Folgerung der erwähnten Gesichtspunkte.

Experimenteller Teil.

1. Kapitel.

Ausgangsmaterial.

Kampholsäure (1.4.5.5. Tetramethylcyclopentanameisensäure). Die Kampholsäure wird mittels Kalischmelze von Kampher dargestellt. Der immer empfindlicher werdende Mangel an Kaliumhydroxyd machte es zur Notwendigkeit, möglichst sparsam mit diesem Material umzugehen und ich sah mich veranlasst, Versuche anzustellen mit Gemischen von Kalium- und Natriumhydroxyd, um so, ohne die relativ gute Ausbeute zu verhindern, zu meinem Ausgangsmaterial zu gelangen. Die Ausbeute sank erheblich, als ich dem Kaliumhydroxyd 50% Natriumhydroxyd beimischte: Bei normalem Erhitzen war immer noch viel Kampher unversehrt (25—28 Stunden), während bei langdauernder Einwirkung starke Schmierenbildung nie zu vermeiden war. Bei systematischer Durcharbeitung kam ich zu recht befriedigenden Resultaten unter Verwendung von 25—27% an Natriumhydroxyd, das

ich zuvor in einem Kupfertiegel mit dem Kaliumhydroxyd zusammenschmolz und noch flüssig in den Autoklaven einfüllte. Nach dieser Methode stellte ich mir Kampholsäure wie folgt dar:

160 gr. Kaliumhydroxyd und 60 gr. Natriumhydroxyd werden in einem grossen Kupfertiegel geschmolzen, in das dickwandige trockene Eisenrohr eingefüllt und hierauf 120 gr. Kampher zugegeben; das Rohr wird zugeschraubt und während 28 bis 30 Stunden auf einer Temperatur von 290° bis 300° erhitzt. Jedesmal beim Oefnen der wieder erkalteten Röhren entweicht ein stechend kampherartig riechendes Gas, das nicht untersucht wurde. Der Röhreninhalt wird mit siedendem Wasser ausgelaugt, wobei etwas mehr von dem Lösungsmittel gebraucht wird, als bei Anwendung von reiner Kali schmelze, infolge der viel geringeren Löslichkeit des Natrium salzes, das sonst auskristallisieren würde. (Auf jede Röhre 1,5 l Wasser.) Die Lösung wird filtriert, mit reiner Salzsäure ziemlich weitgehend abgestumpft und unter Eiskühlung Kohlendioxyd eingeleitet, bis alle Kampholsäure ausgefallen ist, die dann durch Vacuumdestillation am besten rein erhalten wird. Ich erhielt so regelmässig aus 120 gr. Kampher 90 bis 95 gr. Kampholsäure.

Nebenbei stellte ich Versuche an mit Borneol, aus dem ich in der oxydativen Schmelze in guter Ausbeute Kampholsäure zu erhalten suchte; als Oxydationsmittel benutzte ich Kaliumchlorat; die Resultate der Versuche waren aber schlecht, so dass ich diese wieder fallen liess.

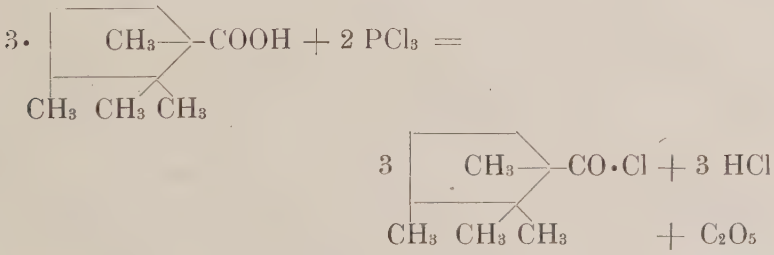
Kampholsäurechlorid. Die Chlorierung der Kampholsäure wurde bisher mit Thionylchlorid ausgeführt. Sie war sehr bequem und gelang in Ausbeuten von 95%. Leider aber ist das technische Thionylchlorid gar nicht mehr erhältlich und auch hier wurde ich durch die Umstände veranlasst, mit andern Chlorierungsmitteln das Kampholsäurechlorid möglichst vorteilhaft darzustellen.

Chlorierung mit Phosphortrichlorid.

20 gr. reine, vacuumdestillierte Kampholsäure, entsprechend 3 Mol., werden gepulvert und in einen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht. Dann giesst

man 2 Mol. Phosphortrichlorid (11 gr.) auf einmal hinzu, erwärmt auf dem Wasserbad und zwar nur so lange, bis die Reaktion stark einsetzt (etwa 70°). Die Säure löst sich schnell auf, Wolken von HCl-Gas entweichen durch das oben aufgesetzte Chlorkalziumrohr und bald sieht man das sich unten ausscheidende Phosphortrioxyd und phosphorige Säure ansammeln. Am besten lässt man noch acht bis zehn Stunden stehen, giesst dann von der untern Schicht ab, da es sich gezeigt hat, dass bei der darauffolgenden Destillation leicht Schäumen eintritt. Dieses Schäumen hat wohl darin seinen Grund, dass bei der erforderlichen Oelbadtemperatur von 120 bis 125° die phosphorige Säure auf das Säurechlorid zersetzend einwirkt, welche Tatsache wir noch später in weit störenderem Masse antreffen werden. — Es entweicht beim Beginn der Vacuumdestillation eine leicht flüchtige Verbindung von unangenehmem Geruch. Schon Guerbet[1]) hat beobachtet, dass Phosphorsäureanhydrid und Kampholsäurechlorid unter Bildung von Kampholen reagieren.

Das Säurechlorid wird aus einem Claisenkolben destilliert und geht als farbloses Oel bei 102° und 11 mm Druck über. Die Ausbeute schwankt zwischen 90 bis 93%, sie steigt noch bei Anwendung grösserer Mengen auf 95 bis 96%. Der grosse Vorteil dieser Darstellung besteht darin, dass das anzuwendende Chlorierungsmittel auf ein Minimum beschränkt ist.



Qualitativ und quantitativ arbeitet man damit am vorteilhaftesten; zudem liefert es das reinere Säurechlorid, denn bei Anwendung von Thionylchlorid ist es stets gelb gefärbt

[1]) Guerbet, Compt. rend., 118, 286.

Die geringen Spuren von Phosphortrichlorid schaden kaum etwas.

Chlorierung mit Phosphoroxychlorid. Phosphoroxychlorid lässt bei Anwendung der theoretisch erforderlichen Menge scharf getrockneten Natriumsalzes der Kampholsäure nur wieder reine Säure entstehen, aber keine Spur von Säurechlorid. Wird ein grösserer Ueberschuss an Oxydchlorid zur Einwirkung gebracht, so resultieren beim Destillieren nur wenige Tropfen von Säurechlorid; die ganze Masse verschmiert und verharzt schliesslich vollständig. Wahrscheinlich hat das Versagen dieser, sonst so vorteilhaften Methode ihren Grund in der äusserst schwachen Säurenatur der Kampholsäure. Auch hier, wie bei der vorhin beschriebenen Methode mit Phosphorchlorid und der weiter unten zu beschreibenden mit Pentachlorid üben die Phosphorverbindungen äusserst zersetzende Wirkungen bei Temparaturen über 100° aus, welche Uebelstände man dadurch beheben kann, dass man nach der Reaktion die beiden entstandenen Produkte von einander trennt. Dies ist hier jedoch unmöglich.

Chlorierung mit Phosphorpentachlorid. 20 gr. Kampholsäure werden gelöst in 40 cm^3 abs. Aether und dazu die kaum mehr als theoretisch erforderliche Menge, also 25 gr. (theor. 24,4 gr) (mehr schadet!) fein gepulvertes Phosphorpentachlorid zugegeben. Nach jedem neuen Zusatz kommt der Aether in's Sieden und unter öfterem Schütteln wartet man ab, bis sich beinahe alles Pentachlorid gelöst hat. Ist alles zugefügt, so erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad destillierten Aether ab, hierauf im Vacuum das gebildete Phosphoroxychlorid, worauf dann bei 11 mm und 102° 18 gr. Säurechlorid übergehen. Die Ausbeute beträgt also 82 % der Theorie. Beim Verarbeiten grösserer Mengen schüttet man das Pentachlorid am besten unter starkem Rühren in einen Dreihalskolben. Die Weiterverarbeitung ist gleich wie vorhin.

Bei Verwendung von abs. Benzol als Verdünnungsmittel sinkt die Ausbeute erheblich; Ueberschuss von Phosphorpentachlorid lässt später die ganze Masse verharzen.

2. Kapitel.

1.4.5.5. Tetramethylcyclopentankarbinol-1.

A. Darstellung der verschiedenen Ester der Kampholsäure.
B. Reduktion derselben nach der Bouveault-Blanc'schen Methode.
C. Reindarstellung des 1.4.5.5. T.-an Karbinol-1.

A. Darstellung der Ester.

1. Kampholsäureaethylester. Wie schon Kachler[1]) fand, lässt sich die Veresterung der Kampholsäure nicht direkt aus Säure und Alkohol unter den katalytischen Wirkungen der Wasserstoffjonen durchführen; die Kampholsäure ist zu schwach. Ich stellte mir den Aethylester ungefähr nach den Angaben von Jantsch dar. (Siehe Jantsch. Diss. Basel, 1917.)

2. Kampholsäureisobuthylester. Im folgenden werden ungefähr alle Ester nach ein und derselben Methode dargestellt: Säurechlorid + Alkohol.

3. Kampholsäurephenolester. Da sich dieser Ester für meine Untersuchungen als sehr wichtig erwies, so lag es mir daran, denselben in möglichst guter Ausbeute und möglichst rationell zu erhalten.

a) Säurechlorid + Natriumphenolat in Benzol. Ausbeute 32 gr. = 74 % der Theorie.

b) Säurechlorid + Natriumphenolat in Toluol. Ausbeute 50 gr. Phenolester = 96,5 % der Theorie. Der Phenolester ist ein klares Oel von schwachem Geruch, das im Laufe einiger Wochen Zersetzung erleidet und dabei stark sticht. Sd. = 165 — 167 ° (12 mm).

c) Säurechlorid + Phenol in Benzol. Obgleich die Darstellung nach b) direkt theoretische Ausbeuten gibt, so ist sie doch dadurch etwas kompliziert, dass trockenes, reines Natriumphenolat vorerst bereitet werden muss. Diesem Uebelstand wird abgeholfen durch Verwendung von freiem Phenol,

[1]) Kachler, A. 162, 259.

wobei allerdings die Einhaltung einer optimalen Verdünnung durch Benzol auf die Ausbeute bestimmend ist.

50 gr. Phenol werden gelöst in 95 cm^3 natriumtrockenem Benzol. Auf dem Kolben befindet sich ein doppelt durchbohrter Kork, durch den einerseits ein Kühler mit Kalziumchloridverschluss, anderseits ein Tropftrichter geht, in welchen 100 gr. Kampholsäurechlorid eingefüllt werden. Das Einsetzen der Reaktion wird dadurch forciert, dass man eine grössere Menge an Chlorid zufliessen lässt; die Flüssigkeit erhitzt sich stark und man hat es bequem in der Hand durch Zugabe grösserer oder kleinerer Mengen aus dem Tropftrichter das Tempo der Reaktion zu regulieren. Gleich anfangs setzt eine starke HCl-Entwicklung ein, die auch noch anhält, wenn man nachher noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Nach etwa drei Stunden gibt man einige Gramm fein gepulverter Soda hinzu, um so die letzten Spuren von HCl wegzuschaffen. Das Benzol wird nachher weggedampft — unter Verwendung eines schlechten Vaccuums — und der Rohester bei 10 mm destilliert. Bei ca. 80 ° gehen noch geringe Spuren von Phenol über, der Faden des Thermometers steigt dann rasch auf 163 °, wo 130 gr. Phenolester übergehen, d. h. 93 % der Theorie (140 gr.).

5. Kampholsäureβnaphtolester. Auch diesen Ester stellte ich mir dar, da seine Reduktion von Interesse war. Die Methode ist genau die gleiche wie bei den übrigen Estern; sie braucht deshalb kaum mehr näher beschrieben zu werden.

Im Gegensatz zu den vorhin erwähnten Estern ist dieser fest; aus Alkohol lässt er sich nur schwer umkristallisieren, wohl aber aus Petrolaether mit seidenglänzenden Blättchen vom Sm. 70 °. Er ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol u. s. w.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew.=296,19 für $C_{20}H_{24}O_2$

Angew. Substanz: 0.1030 gr. Gef. C=80.94 %, H=8.10 %
Gefunden H : 0.0746 gr.
Gefunden CO_2 : 0.3056 gr. Ber. C=80.81 %, H=8.14 %

B. Reduktion der Ester nach der Bouveault-Blanc'schen Reduktionsmethode.

Reduktion des Kampholsäurephenolesters. Gerade weil sich die Reduktion dieses Esters für meine Arbeit als so günstig erwies, habe ich sie mit aller Sorgfalt und nach allen Richtungen hin ausgearbeitet und gebe nun allein den Versuch wieder, der mir das Optimum der Ausbeute lieferte und nach dem ich in der Folge mein 1.4.5.5. T. an-Karbinol-1 darstellte:

100 gr. Phenolester werden in einem Zweiliterdreihals-Kolben (der Kolben muss mindestens so gross sein!) mit 375 cm^3 abs. Alkohol vermischt. Durch den mittleren Tubus geht ein eiserner Flügelrührer, dessen Tourenzahl mit einem am zugehörigen Elektromotor angebrachten Widerstand bequem reguliert werden kann. In die beiden seitlichen Tubuli werden je ein weiter, langer Kugelkühler und ein kurzes Ansatzrohr hineingepasst, letzteres zum Einwerfen der Natriumstückchen. Der ganze Kolben ist auf dem Wasserbad so montiert, dass das von einem um den Kolben gelegten bleiernen Berieselungsrohr eventuell hinunterfliessende Wasser bequem abfliessen kann. Die ganze Apparatur steht in einem Abzug aufgebaut. Der Kolben wird nun durch das Wasserbad angewärmt, der Rührer in Bewegung gesetzt und sofort eine Portion von 5 gr. Natrium eingetragen. Der Alkohol gerät ins Sieden und jedesmal, wenn die stärkste Aufwallung vorüber ist, gibt man durch das kurze Ansatzrohr 2—3 Stücklein Natrium kontinuierlich hinzu. Das Wasserbad tritt ausser Funktion. Nachdem etwa ein Drittel des Metalls beigegeben worden ist — die ganze Menge beträgt 65 gr. — so tritt in allen Fällen mehr oder weniger starkes Schäumen ein: ein Zeichen für das richtige Einsetzen der Reduktion. Zu starkes Schäumen ist äusserst lästig und wird durch zwei Mittel im Schach gehalten:

1. Durch Variation der Tourenzahl des Rührers, den man mit maximaler Geschwindigkeit laufen lässt, dann wieder abstellt u. s. w.

2. Durch Berieselung des heissen Kolbens mit Wasser.

Werden diese Vorsichtsmassregeln beobachtet, so ist es unmöglich, dass je einmal der Schaum, in dem unzählige, glänzende Natriumkügelchen herumtanzen, durch den Kühler zum Kolben hinausquillt. Gegen den Schluss hin wird die Reaktion infolge der zunehmenden Konzentration des Natriumalkoholats etwas träger, man giesst deshalb, wenn alles Natrium eingetragen ist 100 cm^3 gew. Alkohol hinzu, zum völligen Lösen des Metalls, wozu nachher noch Wasser dienen kann, das vorsichtig (!) und langsam (!) durch den Kühler eingegossen wird. Bei den ersten Zusätzen fällt das Alkoholat fest aus: ist man zu schnell vorgegangen, so könnte der noch starken Gasentwicklung wegen (die während der Reduktion kaum zu beobachten war) leicht starke Volumvergrösserung des festen Inhaltes eintreten und Anlass geben zu recht unliebsamen Erscheinungen. Bei weiterem Eingiessen von Wasser löst sich das Alkoholat plötzlich wieder und schliesslich fällt das gelblich gefärbte Oel aus, das nach dem Erkalten dreimal mit wenig Aether aufgenommen und getrocknet wird. Die Vacuumdestillation ergibt nur Karbinol, bei 160—170 ° ein bis zwei Tropfen unveränderter Ester.

Die Ausbeute beträgt 55—57 gr (94—96 %).

Die alkalische, von der Oelschicht getrennte Flüssigkeit wird zur Entfernung des ausgeschiedenen Aetylalkohols mit Wasserdampf destilliert. Der Alkohol kann so leicht wieder regeneriert werden. Die von jeder Verunreinigung getrennte Flüssigkeit wird nun unter Rühren mit roher Salzsäure übersättigt: es fällt Kochsalz aus, oben scheidet sich eine dicke, gelblichweisse Schicht von Phenol ab, das ich im Vacuum destillierte und so mit 80 % Ausbeute wieder regenerieren konnte. Die Verluste sind also sehr gering und infolge der guten Verseifung des Phenolesters lassen sich alle Nebenprodukte wieder für weitere Reaktionen gewinnen.

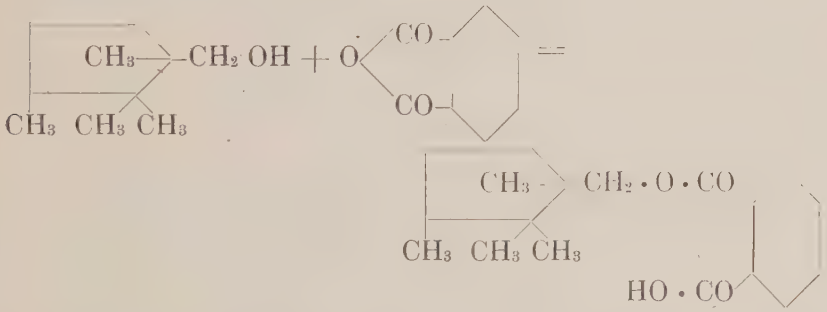
Das gute Gelingen dieser Reduktion hängt, meiner Ansicht nach, zum grossen Teil davon ab, dass man nicht zu langsam arbeitet und durch beständiges Beobachten die Reaktion so weit treibt, als überhaupt möglich ist. Ich erhielt so z. B. bei meinem ersten Versuch eine Ausbeute von 17 gr. Karbinol aus 38 gr. Phenolester, d. i. 79 % der Theorie; dabei

habe ich aber nicht gerührt, bei andern Verhältnissen an Alkohol und Natrium.

Reindarstellung des 1.4.5.5 T. an-Karbinol-1.

Bei der Reduktion des Kampholsäureaethylesters wurde erwähnt, dass eine Trennung des Karbinol-Estergemisches durch Destillation unmöglich sei. Sie wurde verwirklicht durch die in der Terpenchemie häufig angewandte Methode der Ueberführung in die Phtalestersäure.

1. Reinigung über die Phtalestersäure. 50 gr. Rohkarbinol werden während 13—14 Stunden mit 70,5 gr. fein gepulvertem Phtalsäureanhydrid unter Verwendung eines Luftkühlers auf 135—140° erhitzt. Die Schmelze lässt sich noch heiss in einen Mörser ausgiessen, in dem sie nach dem Erkalten zu einem ziemlich festen und nicht leicht pulverisierbaren Kuchen erstarrt. Derselbe besteht aus unverändertem Phtalsäureanhydrid, unverändertem Ester, nicht in Reaktion getretenes Karbinol und der Phtalestersäure, entstanden nach folgender Gleichung:



Die erkaltete Masse erwärmt man mit 10-prozentiger Sodalösung auf dem Wasserbad gegen 40—50°, lässt nach dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung abkühlen, um nachher auszuaethern. Letzteres hat den Zweck, die verunreinigenden Körper wegzuschaffen; das wäre unverändertes Karbinol, eventuell unveränderter Ester. Die stark alkalische Flüssigkeit wird mit 50 prozentiger Lauge übersättigt und in den Kolben langsam Wasserdampf eingeleitet zur Verseifung des phtalestersauren Natriums. Das Karbinol geht nun als

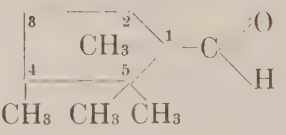
reiner Körper über, der sich bei gut wirkendem Kühler schon dort als feste Masse absetzt. Sie geht bei folgender Vacuumdestillation vollständig zwischen 96—96,5° (10 mm) über. Ich habe die Ausbeute bestimmt bei Anwendung von fast reinem Karbinol, sie beträgt 60—62 % der Theorie. Die Methode liefert einen äusserst reinen Körper, ist jedoch mit Verlusten verbunden und wurde von mir nur zum Zwecke der Bestimmung von genauen Konstanten angewandt.

2. Das durch Phenolesterreduktion gewonnene Karbinol ist hinlänglich rein, jedoch flüssig infolge seiner ausserordentlichen Empfindlichkeit Verunreinigungen gegenüber. Um ganz sicher zu sein von etwas beigemengtem Phenol, dessen Sd. im Vacuum nur einige Grade unterhalb dem des Karbinols liegt, habe ich jedesmal das direkt von der Destillatiou kommende Rohkarbinol zweimal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt: Eine merkliche Gewichtsverminderung war nie zu konstatieren. Auf jeden Fall gehen Mengen von 80—100 gr. unter Verwendung eines Claisenkolbens mit aufgeschmolzenem Fraktionieraufsatz im Vacuum innerhalb 0,5—0,75 über; das Karbinol erwies sich auch in der Tat als sehr rein. Die Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen vollständig.

---

3. Kapitel.

1.4.5.5. Tetramethylcyclopentan-Aldehyd-1 und seine Kond.-Reaktionen.



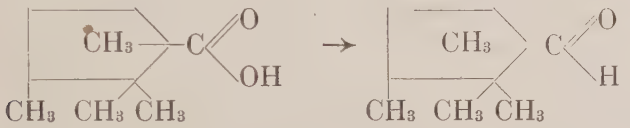
Da alle Versuche, das Karbinol zu oxydieren, äusserst unbefriedigend waren, so wandte ich mich, nachdem ich systematisch diese durchgeführt hatte, einer andern Methode zu.

Beim Suchen nach schon bekannten Methoden fiel mein Augenmerk auf die Merling'sche Reaktion, denn sie konnte, so war es wenigstens vorauszusehen, mit einigermassen be-

friedigenden Ausbeuten zum Ziele führen. Sie wurde von Merling benutzt bei hydroaromatischen, also auch stark gesättigten Säuren und das hatte mich verführt, ihr vor andern den Vorzug zu geben. Die erwarteten Hoffnungen erfüllten sich.

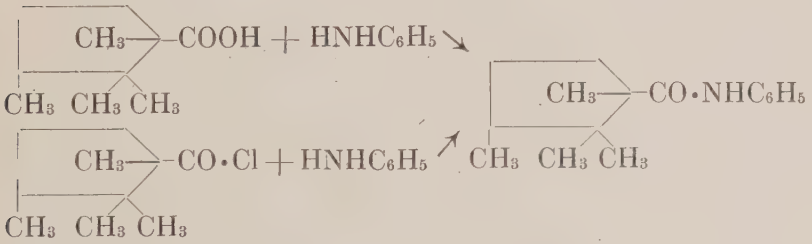
Darstellung des 1.4.5.5- T. an-Aldehyd-1 nach Merling.

Die Methode läuft letzten Endes darauf hinaus, dass das Karboxyl zur Aldehyd-Gruppe reduziert wird, in unserem Falle also:



Ich habe nun nach Merling's spärlichen Angaben[1]) die Methode für meinen Fall ausgearbeitet; sie gab nicht besonders gute, aber doch befriedigende Ausbeuten und hat den grossen Vorteil der weitgehenden Reinheit des entstehenden Aldehyds.

1. Phase der Reaktion: Ueberführung von Säure bezw. Säurechlorid in das Anilid der Kampholsäure.



1. Säureanilid aus Säurechlorid und Anilin. 100 gr. Kampholsäurechlorid lässt man zutropfen zu etwas mehr als der doppelt theoretischen Menge von frisch destilliertem Anilin, d. h. 100 gr., gelöst in 200 cm³ Na-trockenem Benzol. Die Reaktion geht momentan vor sich und ist ziemlich heftig, so dass das Benzol in's Sieden gerät. Während der ganzen Operation wird kräftig gerührt um ein Zusammenballen des sich ausscheidenden salzsauren Anilins zu verhindern. Ist

[1]) Merling, B. 41. 2064.

alles Säurechlorid hinzugefügt, so rührt man noch eine Stunde, worauf mit Wasser versetzt und im Scheidetrichter die benzolische Schicht nachgewaschen wird zur Entfernung des Anilinchlorhydrats. Hiefür wurde warmes Wasser verwendet, um der Gefahr des Auskristalliserens von Säureanilid zu begegnen. Zur Darstellung meines Ausgangsmaterials habe ich Mengen von 300—400 gr. Säurechlorid auf einmal verwendet und jedesmal beim Umgiessen des Kolbens in das Fraktioniergefäss zwecks Abdampfen des Benzols, zeigte sich ein prachtvolles Phenomen: Kaum war der Kolben entleert, so überzog er sich auf der Innenseite im Verlauf von 3—5 Minuten mit vielen Ringsystemen rhytmischer Kristallisation, welcher Anblick noch dadurch verschönert wurde, dass das auskristallisierende Kampholsäureanilid prachtvoll silberweiss im Licht erglänzte. — Ich trocknete die benzolische Lösung vor dem Abdampfen mit Magnesiumsulfat. Beim nachherigen Erkalten erstarrt der vom Benzol befreite Rückstand zu einer kristallinen Masse.

2. Kampholsäureanilid aus Kampholsäure und Anilin unter Druck. Diese Versuche wurden in einer Zeit unternommen, wo man gerade keine Chlorierungsmittel zur Darstellung von Säurechlorid erhalten konnte: sie wurden jedoch nie in grösserem Masstabe ausgeführt.

10 gr. Kampholsäureanhydrid werden in einem Bombenrohr mit 10 gr. feingepulvertem und frisch ausgeglühtem Kalk, sowie 20 gr. Anilin während 4—5 Stunden auf 250—260° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres wird mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) behandelt zur Entfernung des überschüssigen Anilins, die ölige Schicht ausgeäthert, mit Natronlauge durchgewaschen und nach dem Abdampfen des Aethers der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und daraus umkristallisiert. Ohne Kondensationsmittel geht die Reaktion äusserst schlecht, das Anilid entsteht nur in einigen Prozenten. Beim Zusatz von Kalziumoxyd kam ich zu Ausbeuten von 73% der Theorie, welche Zahl ich jedoch nie überschreiten konnte.

Aus verdünntem Alkohol kristallisiert das Kampholsäureanilid[1]) in schneeweissen Blättchen vom Sm. 93°, die in

[1]) Guerbet, Bull. soc. chim. [3] 11, 610.
A. Haller, Compt. rend. 120. 1326.

Wasser völlig unlöslich sind, leicht löslich jedoch in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 245,2 für $C_{16}H_{23}ON$.

Angew. Substanz: 0.1335 gr.

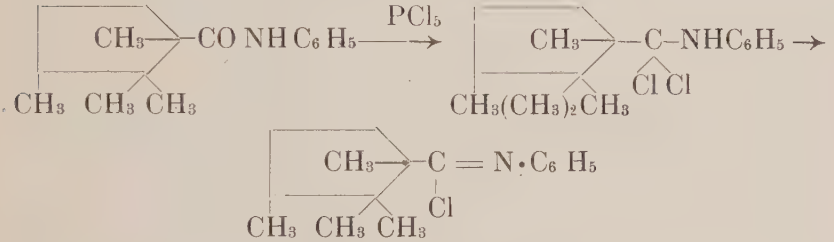
cm^3 N_2 : 6.86 bei 18°, 740 mm.

Gef. : N = 5.78 % Ber. : N = 5.71 %.

2. Phase.

Ueberführung von Kampholsäureanilid ins zugehörige Kampholsäurephenylimidchlorid.

Theoretischer Vorgang:



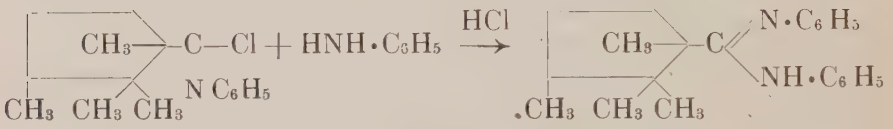
Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels vom Kampholsäureanilid (siehe 1. Phase) lässt man den Kolbeninhalt nicht erkalten, sondern giesst ihn direkt in einen trockenen Kolben. Sollte das Anilid dennoch erstarren, so erwärmt man auf einem Wasserbad bis zur Verflüssigung und schüttet nun portionenweise 105 gr. Phosphorpentachlorid hinzu. Einen grösseren Ueberschuss über die theoretisch erforderliche Menge an Chlorierungsmitteln muss vermieden werden. Bei jedem Zusatz erfolgt heftige Reaktion, Chlorwasserstoff entweicht unter Aufschäumen und die entstehende Reaktionswärme genügt, um den Kolbeninhalt flüssig zu erhalten. Alles Pentachlorid hinzugefügt, erwärmt man noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad bei auf dem Kolben direkt aufgesetztem Chlorkalziumrohr. Das entstandene Phosphoroxychlorid wird im Vacuum weggedampft und das zurückbleibende, etwas bräunlich gefärbte Oel ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet (130 gr.). Eine Analyse der Substanz wurde nicht ausgeführt. Phosphorpentachlorid zu kaltem Kampholsäureanilid hinzu-

gefügt, löst sich darin nach einiger Zeit glatt auf zu einer dicken Flüssigkeit ohne Chlorwasserstoffentwicklung, die erst eintritt, wenn vorsichtig erwärmt wird. Intermediär entsteht also das Kampholsäurephenylamidchlorid, das erst sekundär HCl abspaltet. — Die Darstellung des in

3. Phase

verlaufenden Kampholsäurediphenylamidinderivats ist sehr einfach.

Die Gleichung für diese Reaktion ist folgende:



Das Phenylimidchlorid läst man unter starkem Rühren mit einem Metallrührer in die dreifach theoretische Menge Anilin (150 gr.) einlaufen. Sofort scheidet sich Anilin-Chlorhydrat aus, wodurch bei weiterem Hinzufügen die Flüssigkeit immer dickere Konsistenz annimmt. Die Temperatur steigert sich gewaltig (bis 150°), sodass die Umsetzung augenblicklich erfolgt. Die Farbe schlägt in ein dunkles Rot um. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem festen Körper, der auf dem Wasserbad in 600 cm³ Alkohol gelöst wird.

Zur Analyse und Charakterisierung des Kampholsäure-Diphenylamidins pulverisierte ich dieses feste Produkt, bestehend aus gebildetem Amidin, Anilinchlorhydrat und Anilin, schüttelte einige Male mit warmer verdünnter Salzsäure durch, um den Rückstand nachher abzufiltrieren. Noch einige Male mit Salzsäure, dann mit Wasser nachgewaschen, konnte das gelblich gefärbte Produkt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden und wurde in reinweissen sehr leichten Blättchen erhalten vom Sm. 211°.

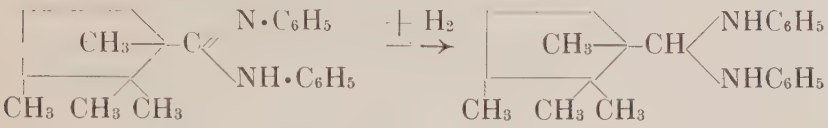
Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 320,2 für C_{22} H_{28} N_2.

Angew. Substanz: 0,1454 gr. gaben 11,2 cm³ N_2 bei 12°, 737,5 mm.

Gef.: N = 8,75 %. Ber.: N = 8.747 %.

4. Phase.

Reduktion des Kampholsäurediphenylamidins zu Kampholsäurediphenylmethylendiamin.



Die aus 600 cm³ Alkohol enstandene Flüssigkeit wird nun in einen Dreihalskolben gebracht, versehen mit langem, weitem Kugelkühler, Eisenrührer und kurzem Einfüllrohr. Auch hier muss die Geschwindigkeit des Rührers leicht regulierbar sein. Eine Berieselungsschlange gestattet, wenn dies notwendig werden sollte, eine sofortige energische Kühlung des Gefässes. Zur eigentlichen Reduktion werden angewendet 60 gr. Natrium; die Theorie verlangt zwei Atome, also 24 gr., wir würden in diesem Fall den 2,5 fachen Ueberschuss zur Einwirkung bringen. Diese ist das Minimum. Nimmt man den 3½—4 fachen Ueberschuss, so steigt die Aldehydausbeute um 5—10 %.

Zur Einleitung der Reaktion wirft man eine grössere Menge von Na.-Metall, gegen 10 gr., in den Kolben. Alsbald heftige Reaktion. Schnell gerät die Flüssigkeit ins Sieden und nun erfolgen kleine Zusätze an Na.; dabei beobachtet man eine prächtige Farbenreaktion, die den Eintritt der beginnenden Reduktion des Diphenylamidins deutlich anzeigt. Ist nämlich ungefähr ein Fünftel des Natriums in Reaktion gebracht, so färbt sich die tief dunkelrote Flüssigkeit heller und plötzlich, wie man dies von Indikatoren her gewohnt ist, schlägt der gesamte Kolbeninhalt mit einem Mal in ein schönes Hellgrün um, das jedoch bald einem schmutzigen Lehmgelb Platz macht. Gleich nachher erkennt man das durchgehend feine Schäumen, das untrügliche Zeichen der gut verlaufenden Reduktion. Der Grund für diesen Farbwechsel ist mir vorläufig nicht erklärlich, es ist dies der Moment, wo in der Lösung enthaltenes Anilinchlorhydrat (siehe 3. Phase) durch das Alkali neutralisiert wird. Gegen Ende der Reaktion trage man recht Sorge, dass nicht durch zu schnelles Eintragen von Natrium der

Kolbeninhalt in starkes Schäumen gerät, da sonst der Schaum durch den Kühler entweicht. Zur Dämpfung und Vermeidung dieses Schäumens wandte ich die gleichen erprobten Mittel an, wie dies bei der Phenolesterreduktion beschrieben ist (siehe dort). Vorsichtig wird nun durch den Kühler zuerst Alkohol, dann Wasser hinzugegossen, bis sich weisse schmierige Streifen ausscheiden, die sich beim Stehen im Kolben unten ansammeln.

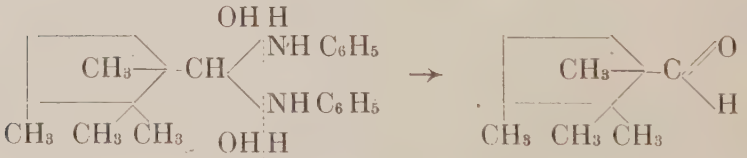
Die Isolierung dieses Dipheylmethylendiamins, zwecks Analyse gelang so, dass die Hauptmenge der Lösung abgegossen wurde, der schmierig-feste Körper wird mit Wasser in einen Scheidetrichter geschwemmt, mit Salzsäure behandelt, wobei das salzsaure Anilin in Lösung geht und das salzsaure Salz der Base als schwer lösliches, gelbliches Pulver ausfällt. Dieses wird dann mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und der abgesogene, feste, weisse Körper aus Alkohol umkristallisiert. Er bildet weisse Blättchen vom Sm. 76—77°.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 322,2 für $C_{22}\,H_{35}\,N_2$.

Angew. Substanz: 0.1291 gr. Gef.: N = 8.71 %.
$cm^3\,N_2$: 10.30 bei 24° und 742 mm Ber.: N = 8.69 %.

5. Phase.

Verseifung des Kampholsäurediphenylmethylendiamins zum 1.4.5.5. T. an-Aldehyd-1.



Der gesamte, mit Wasser versetzte Kolbeninhalt wird nun direkt der Wasserdampfdestillation unterworfen und damit der überschüssige Alkohol weggeschafft. Dieser wird wieder regeneriert. Nun unterbricht man die Wasserdampfdestillation, lässt erkalten und säuert nachher, ohne die Apparatur auseinander zu nehmen, direkt mit Schwefelsäure (1,4) an. Diese füllt man durch das Dampfeinleitungsrohr mit Hilfe eines

Trichters ein. Die spezifisch schwere Schwefelsäure sammelt sich unten im Kolben an, ihre Menge muss so bemessen sein, dass der Kolbeninhalt stark sauer reagiert (ca. 500 cm^3). Durch die ersten, nun wieder eintretenden Wasserdampfblasen, werden die beiden Schichten zerstört und dadurch, infolge der eintretenden Reaktion zwischen Anilin und Schwefelsäure, eine starke Erhitzung des Kolbens hervorgerufen. Man leitet bis zum starken Sieden Dampf ein und reguliert dann den Strom so, dass die Zersetzung der Base ruhig vor sich gehen kann. Der Aldehyd geht mit den Wasserdämpfen über und erstarrt meistens schon im Kühler. Nach 1—1½ Stunden ist die Umsetzung beendigt: der Aldehyd wird mit Aether ausgezogen, getrocknet, destilliert. Sd. 73—74° (7,5 mm).

Oelbad	Dampf	Druck	Ausbeute
105°	73—74°	7.5 mm	39 gr.
→ 170°	79—150°	7.5 mm	einige Trop.
180	154—156°	7.5 mm	3 gr.

Die Ausbeute an Aldehyd beträgt 39 gr. d. h. 47 % der Theorie. Sie ist sehr wechselnd und schwankt zwischen 45 bis 55 %.

Im Wasserdampfkolben bleibt ein dunkles Oel zurück, das nach dem Erkalten zu einer harten Kruste erstarrt. Letztere wird von aussen her mit einem Glasstab zerkleinert, die Flüssigkeit, Anilinsulfat, abgegossen und nach mehrmaligem Waschen mit lauwarmem Wasser weiterverarbeitet. Alle diese Anilinrückstände, auch die bei der Kampholsäureanilid-darstellung entstehenden, werden mit technischer Lauge versetzt und hierauf Wasserdampf destilliert. Das in verhältnismässig grossen Mengen gebrauchte Anilin kann auf diese Weise beinahe vollständig wieder gewonnen werden.

Reindarstellung und Analyse des 1.4.4.5. T an-Aldehyds-1.

Der nach der Merling'schen Methode dargestellte Aldehyd ist sehr rein. Für optische Untersuchungen musste er allerdings noch möglichst weitgehend gereinigt werden. Dabei kommen folgende Methoden in Betracht.

1. Reinigung über die Bisulfitverbindung: 1 Vol. geschmolzener Aldehyd wird mit 1 Vol. konzentrierter Bisulfitlösung durchgeschüttelt; bei grösseren Portionen auf der Schüttelmaschine. Es scheidet sich ein dicker Brei ab. Die kleinen, glänzenden Blättchen werden dann auf die Nutsche gebracht, scharf abgesogen, mit sehr wenig Alkohol und Aether zweimal ausgewaschen. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether, auch in Wasser erheblich löslich. Man zersetzt nachher mit verdünnter Sodalösung bei ca. 50° und aethert nach dem Abkühlen die ausgeschiedene Oelschicht aus. Sm. 37—38°
Sd. 73—74° (8 mm).

Die Reinigung kann auch über das Semikarbazon geschehen durch Verseifen desselben mit Oxal- oder Phosphorsäure.

Die Reinigung über die Bisulfitverbindung ist die beste Methode, wenn hohe Ansprüche an dieselbe gestellt werden.

Analysen der Substanz: Mol-Gew. = 154,2 für $C_{10}H_{18}O$.

I. Angew. Substanz: 0.1245 gr.
Gef. H_2O: 0.1297 gr.
CO_2: 0.3550 gr.
Gef.: C = 77.77 %.
H = 11.68 %.

Angewandte Subst.: 0.0687 gr.
Gef.: H_2O: 0.0723 gr.
CO_2: 0.1960 gr.
Gef.: C = 77.80 %.
H = 11.75 %.

Ber.: C = 77.85 %.
H = 11.73 %.

Der reine Aldehyd, einmal geschmolzen, erstarrt zu einem festen Körper von genau der gleichen, rogenartigen Struktur, wie Kampher. Er hat nur etwas weichere Konsistenz. Sein Geruch ist etwas unangenehm und durchdringend scharf. Er hat brennenden Geschmack. Löslich ist er in Aether und Chloroform und zwar so spielend leicht, dass schon die

Dämpfe zu seiner teilweisen Verflüssigung genügen. Auch ist er leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Ligroin, Benzol. In alkoholischer Lösung wird nach einiger Zeit Fehling'sches Reagens reduziert.

Polarisation:
P = 10 %
$D\frac{20}{4}$ = 0.8806 in Benzol
l = 1 dm

	C	D	E	F	λ d
d_{20}	6.03	7.86	9.51	13.09	
$[d]_{20}$	68.48	89.26	108.00	148.65	619.8
$[M]_{20}$	105.03	137.06	166.41	229.05	

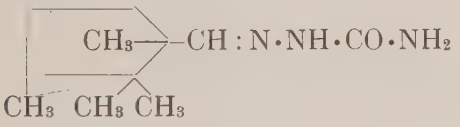
Kondensations-Reaktionen.

1.4.5.5. Tetramethylcyclopentanaldehydsemikarbazon-1.

Der Schmelzpunkt liegt bei 220-221° unter schwacher Zersetzung; die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analysen der Substanz: Mol.-Gew. = 211,16 für $C_{11}H_{21}ON_3$

Stickstoffbestimmungen: Mol.-Gew. = 211.16.



Stickstoffbestimmungen: Berechn.: N = 19.99 %.

I. Angew. Substanz: 0.1054 gr. Gefunden:
cm³ N_2: 18.5 bei 13°, 738 mm N = 20.04 %.

II. Angew. Substanz: 0.0935 gr. Gefunden:
cm³ N_2: 17.5 bei 23°, 739 mm N = 19.89 %.

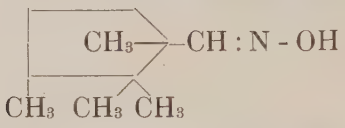
Kohlen-Wasserstoffbestimmungen:

Angew. Substanz: 0.3422 gr. Gef.: C = 62.42 %. H = 9.98 %.

Gef. H_2O: 0.1333 gr. Ber.: C = 62.50 %. H = 10.02 %.

Gef. CO_2: 0.1496 gr.

1.4.5.5. Tetramethylcyclopentanaldehydoxim-1.

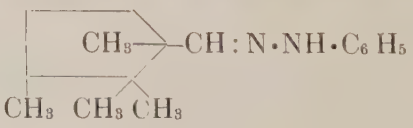


5 gr. Aldehyd werden gelöst in 15 cm³ Alkohol und mit einer Lösung von freiem, stark alkalischem Hydroxylamin zusammengebracht. Letztere wird hergestellt, indem die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat, 2,3 gr. mit der dreifach theoretischen Menge Natriumhydroxyd, gelöst in möglichst wenig Wasser unter starker Kühlung vermischt werden. Am Warmwerden des Kolbeninhalts verrät sich die eintretende Reaktion, die durch ein ½-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad beschleunigt wird; hierauf lässt man noch über Nacht stehen und fällt dann mit Wasser aus. Sd. 116,5—117° (8 mm). Ausbeute: 71 %.

Das Oxim erstarrt bei kaltem Wetter, wobei (sich) die Wände seines Gefässes — wahrscheinlich infolge seiner grossen Flüchtigkeit — eisblumenartig überzogen werden. Nach mehrmaligem Destillieren und Reinigen zeigen die prismatischen Kristalle den Sm. 27—28°. Das Oxim hat einen ekelhaften, widrigen Geruch und ist in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich.

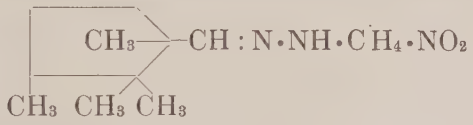
Analyse der Substanz: Mol.-Gew. 169,1 für $C_{10}H_{19}NO$. 0.1258 gr. geben 9.20 cm³ N_2 bei 23°, 746 mm. Gef.: N = 8.28 %: Ber.: N = 8.27 %.

1.4.5.5. Tetramethylcyclopentanaldehydphenylhydrazon.



4 gr. Aldehyd werden versetzt mit einem Mol. = 2,9 gr. frisch destilliertem Phenylhydrazin, ohne Lösungsmittel. Die Kondensation geht sofort vor sich, denn der Kolbeninhalt wird warm und bald scheiden sich einige Wassertröpfchen aus. Ich erwärmte eine Stunde auf dem Wasserbad, versetzte hierauf mit verdünnter Salzsäure und nach zweimaligem Waschen mit Wasser wurde ausgeäthert und destilliert. Sd. 189—190° (8 mm). Produkt: gelbliches, dickes Oel. Leider ist das Phenylhydrazon stark der Zersetzung unterworfen, die schon nach einer Stunde deutlich zu beobachten ist, denn von der Oberfläche aus bilden sich dunkelrote Schlieren. Die Analyse der Substanz wurde infolgedessen nicht ausgeführt.

1.4.5.5.
Tetramethylcyclopentanaldehydparanitrophenylhydrazon-1.



4 gr. Paranitrophenylhydrazin werden gelöst in 50 prozentiger Essigsäure und zu einer konzentrierten Lösung von 5 gr. Aldehyd in Eisessig hinzugegeben. Wieder tritt von selbst Erwärmung ein. Die Reaktion wird auf dem Wasserbad zu Ende geführt, hierauf mit Wasser versetzt. Man saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab, wäscht einige Male mit Wasser aus und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Das Paranitrophenylhydrazon bildet rein gelbe, regelmässige Blättchen, die sich, wenn sie feucht sind, im Verlaufe einiger Wochen schwarz färben. Trocken sind sie aber unbegrenzt haltbar. Sm. 145°.

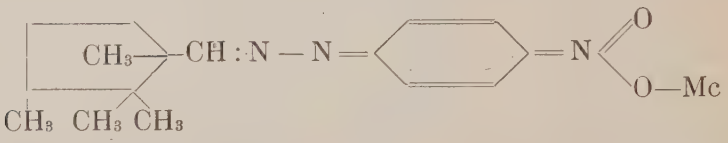
Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 290,2 für $C_{16}H_{24}O_2N_3$.

I. Es entwickelten 0.1287 gr. Substanz
17.0 cm³ N_2 bei 20.5° und 737 mm.

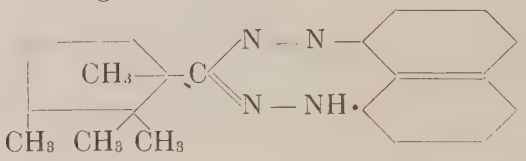
II. Es entwickelten 0.1076 gr. Substanz
14.4 cm³ N_2 bei 23°, 735 mm.

Gef.: I.: N = 14.45 % Ber. N = 14.47 %.
II.: N = 14.33 %.

Die alkoholische Lösung des Paranitrophenylhydrazons nimmt mit einigen Tropfen Alkali eine tief bromrote Farbe an, welche beim Ansäuren wieder verschwindet. Der Versuch kann beliebig wiederholt werden; vielleicht, dass sich das Alkalisalz einer Pseudosäure bildet von der Form:

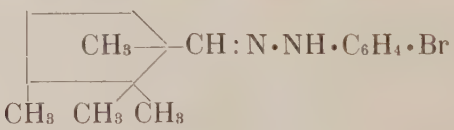


Mit demselben Körper habe ich auch versucht durch Kondensation mit alkalischer Diazolösung die entsprechende Formazylverbindung



darzustellen, was ich jedoch, trotz mannigfaltiger Abänderungen in der Versuchsanordnung nicht zu Stande brachte.

1.4.5.5.
Tetramethylcyclopentanaldehydparabromphenylhydrazon-1.



3 gr. Parabromphenylhydrazin in 10 cm³ Eisessig werden mit der entsprechenden Menge Aldehyd geschüttelt. Nach 20–30 Sekunden wird die warm gewordene Flüssigkeit plötzlich fest. Man saugt ab und wäscht nach. Aus unverdünnten Methylalkohol umkristallisiert, bildet das Kondensationsprodukt schön glänzende, äusserst dünne Blättchen, die im Licht, solange sie in Lösung sind, prachtvoll glänzen. Sie zeigen einen Stich ins Rötliche und schmelzen bei 145—146°.

Analysen der Substanz: Mol.-Gew. = 323.12 für $C_{16}H_{23}N_2Br$.

Stickstoffbestimmung: I: Berechnet: N = 8.66 %.
Brombestimmung: II: Berechnet: Br = 24.73 %.
I Angew. Subst.: 0.1108 gr.: cm³ N_2: 8.42 cm³ bei 20°, 743 mm.
Gef.: N 8.58 %.
II Angew. Subst.: 0.1229 gr.: Ag Br = 0.0715 gr.: Br = 24.85 %.

4. Kapitel.

1.4.5.5. Tetramethylcyclopentanaldehyd-1 und seine Additions-Reaktionen.

a) Saytzeff-Reformatzky'sche Synthese: Zur Ausführung der Reaktion erhitzt man in einem Kolben, versehen mit gutwirkendem Rückflusskühler 40 gr. Aldehyd, 50 gr. Bromessigester und 20 gr. Zinkspäne in 220 cm³ abs. Benzol, das ganz rein und trocken sein muss. Ist das Wasserbad einige Zeit in Wirkung gewesen, so tritt eine heftige Reaktion ein und die Flüssigkeit kommt in starkes Sieden. Die Flamme unter dem Wasserbad dreht man aus. Die Reaktion wird nur dann durch schnelles Uebergiessen des Kolbens gedämpft, wenn sich zu viel Benzol in den Kühlerkugeln kondensiert hat und infolge des Druckes nicht mehr zurückfliessen kann. Man achte jedoch sehr darauf, dass man nicht durch zu starkes Kühlen die Flüssigkeit aus dem Sieden bringt: das verringert die Ausbeute bis zu 20 %. Lässt das Sieden nach, so zündet man die Wasserbadflamme wieder an und erwärmt noch 3 bis 4 Stunden. Nach dem Erkalten giesst man unter starkem Rühren in Eis-Schwefelsäure und trennt die benzolische Schicht im Scheidetrichter. Nach dem Trocknen dampft man das Benzol unter Anwendung eines schlechten Vacuums ab, destilliert den Rückstand bei 10 mm., wobei zuerst Spuren von Bromessigester und nachher der reine Oxyester bei 151—152° übergehen. Bei 730 mm liegt der Siedepunkt bei 264°. Die Ausbeute beträgt 52 gr., also 89 % der Theorie. Auffallend ist die prachtvoll gelblich-grüne Fluoreszenz des rohen, orangerot gefärbten Oxyesters in benzolischer Lösung.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 242,2 für $C_{16}H_{26}O_3$.

Angew. Substanz: 0.1577 gr.
Gef.: H_2O: 0.1540 gr.
Gef.: CO_2: 0.4009 gr.
Gefunden: C = 69.34 % Berechnet: C = 69.36 %.
H = 10.93 % H = 10.82 %.

Wasserabspaltung aus dem 1.4.5.5. T-an-Oxypropionsäureester.

Versuche der Wasserabspaltung mit Ameisensäure: 5 gr. reiner Ester werden mit der dreifachen Gewichtsmenge techn. Ameisensäure zum Sieden erhitzt und während 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Ameisensäure wird nachher am Besten mit Soda abgestumpft und nach dem Ausäthern das Lösungsmittel durchgewaschen. Hierbei fallen geringe Mengen eines weissen festen Körpers aus; wie sich nachher herausstellte, das schwerlösliche Salz der Oxysäure, die durch die verseifende Wirkung der Ameisensäure entstanden war. Dieses Natriumsalz auf Ton getrocknet, zersetzt sich bei 102°. Die Vaccuumdestillation ergibt nur 4,5 gr. unverändeter Oxyester.

Mit Kaliumbisulfat: 5 gr. Oxyester werden mit 7,5 gr. fein pulverisiertem Kaliumbisulfat während 3 Stunden auf 180° erhizt, das dünnflüssige Gemisch direkt in Wasser gegossen, gewaschen, ausgeäthert und bei 10 mm destilliert: unverändeter Oxyester.

Mit Essigsäureanhydrid: Ich schicke hier voraus, dass ich die nachfolgende Methode zur Darstellung der ungesättigten Säure viel gebraucht habe, ich gebe sie hier deshalb genauer wieder.

50 gr. Oxysäureester werden mit 90 gr. Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen in Sodalösung gegossen, neutralisiert und in Aether aufgenommen. Die dunkel gefärbte ätherische Lösung wird wieder abgedampft und der Rückstand destilliert. Wurde während 24 Stunden erhitzt, so gingen etwa zwei Drittel zwischen 165—167° über, während das Uebrige, (152—155°) noch unverändeter Oxyester ist. Nach 48 stündigem Kochen sind jedoch ca. 95 % in den höhersiedenden Ester umgewandelt. Länger zu kochen als die zuletzt angegebene Zeit hat keinen Wert. Die Bayer'sche Probe, in Eisessig ausgeführt, ergab keine Reduktion, es konnte unmög-

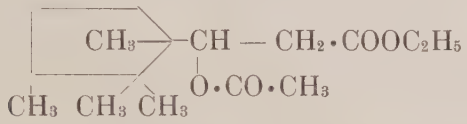
lich die ungesättigte Säure, bezw. deren Aethylester entstanden sein. Dagegen sprach auch der höhere Siedepunkt.

Analyse der Substanz:

Angew. Substanz: 0.1468 gr.
Gef. H_2O: 0.1309 gr.
Gef. CO_2: 0.3637

Gefunden C = 67.51 % Ber. C = 67.55 %
H = 9.98 % H = 9.92 %

Diese Resultate stimmen genau auf die Formel:



mit dem Mol.-Gew. = 284,2 und den theoretischen Werten C = 67,55 %; H = 9,92 %. Der Körper wäre also 1.4.5.5. Tetramethylcyclopentan,βacethyloxypropionsäureaethylester. Der ungesättigte Säureester lässt sich also direkt nicht darstellen. Dies erkannt, suchte ich durch gewöhnliche Destillation Essigsäure abzuspalten, der Körper siedet jedoch unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 280—285°.

1.4.5.5. T.-an-Akrylsäure-1.

Methoden:

a) Durch Wasserabspaltung aus der freien Oxysäure, was geschehen kann sowohl beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, als auch durch wasserentziehende Mittel.

b) Durch Verseifung des acetylierten 1.4.5.5. T.-an-Aethylenmilchsäureaethylesters.

c) Durch Bromieren des 1.4.5.5. T.-an,βOxysäureesters und nachfolgenden HBr.-Abspaltung.

a) Wasserabspaltung aus der freien Oxysäure. Um die freie 1.4.5.5. T.-anβOxypropionsäure darzustellen, muss noch der nach Seite 80 erhaltene Ester verseift werden. Dies geschieht folgendermassen:

Zu 10 gr. Oxyester, der sich in einem kleinen Rundkolben befindet, giesst man eine Lösung von 5 gr. Kaliumhydroxyd in 3,5 gr. Wasser, bringt mit 14 cm^3 Alkohol in Lösung und erwärmt während 3 Stunden auf schwach siedendem Wasser-

bad. Der überschüssige Alkohol wird nachher abgedampft und die zurückbleibende Flüssigkeit in ca. 100 cm^3 Wasser eingegossen. Unter fortwährendem Rühren mit dem Glasstab fällt man nun mit reiner Salzsäure aus. Meist erscheinen zuerst ölige Tröpfchen, die beim Reiben aber bald fest werden, die entstandene freie Oxysäure scheidet sich als fein kristallinisches Pulver ab und wird nach dem Abnutschen zuerst zweimal aus verdünntem Alkohol und nachher aus Petroläther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der freien 1.4.5.5. T.-an Oxypropionsäure liegt zwischen 79,5—80°, sie zersetzt sich im Röhrchen schon bei 140°. Im Vaccumm kann sie beinahe unzersetzt zwischen 191—193° destilliert werden (10 mm). Sie bildet millimetergrosse, weisse Blättchen mit gelblichem Anflug. Durch Auflösen der Säure in Soda, Filtrieren und Wiederausfällen mit Säure wird sie immer unreiner, der Schmelzpunkt fällt konstant. Das neutrale Natriumsalz der Säure ist sehr schwer löslich, aus der heissen Flüssigkeit fällt es gallertig aus.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. 262,2 für $C_{16}H_{22}O_2$.

I. Angew. Substanz: 0.1582 gr.
Gefunden H_2O: 0.1428 gr. Gef. C = 67.27 %.
Gefunden CO_2: 0.3900 gr. H = 10.15 %.

II. Angew. Substanz: 0.1030 gr.
Gefunden H_2O: 0.0926 gr. Gef. C = 67.26 %.
Gefunden CO_2: 0.2540 gr. H = 10.07 %.

Berechnet: C = 67.26 %,
H = 10.28 %.

Destillieren der Säure unter gewöhnlichem Druck:

5 gr. freie Oxysäure wurden in einem kleinen Fraktionierkolben langsam zum Sieden erhitzt. Bei ca. 260° tritt lebhafte Wasserabspaltung ein, erkennbar am knatterden Geräusch der zerspringenden, in die Flüssigkeit zurückfallenden Tröpfchen. Zwischen 285—290° (735 mm) gingen die Dämpfe über. Das Destillat erstarrte bald zu einem festen, kristallinischen Körper. Schmelzpunktsbestimmungen und Titrationen mit Kaliumpermanganat liessen erkennen, dass sich die Oxysäure nicht quantitativ in die ungesättigte Säure umwandeln lässt. Die Titrationen wurden so ausgeführt, dass man zu der alkalischen Lösung ein zehntel normale Kaliumpermanganatlösung so lange

hinzutropft, bis die violette Farbe etwa eine halbe Stunde bestehen blieb. 73% ungesättigte Säure waren entstanden, also ca. $^3/_4$ umgesetzt worden. Das zwischen 285—290° destillierte Produkt wurde in Aether aufgenommen und nachher vacuumdestiliert: Es ging zwischen 162—172° (11 mm) über, die Hauptmenge bei 169—172°.

Mit wasserabspaltenden-Mitteln gelingt die Reaktion in besserer Ausbeute: Essigsäureanhydrid ist dabei am geeignetsten. 10 gr. Oxysäure und 30 gr. Essigsäureanhydrid während 6 Stunden unter Rückfluss gekocht, wurden nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Die Hauptmenge der Essigsäure wird mit Sodalösung abgestumpft und dann die sich ausscheidende Oelschicht durch Reiben mit dem Glasstab zur Kristallisation gebracht. Nach dem Abnutschen und einmaligem Umkristallisieren zeigte die Verbindung den Schmelzpunkt 101°; eine Probe gelöst in Soda und in der Kälte mit vierprozentigem Permanganat versetzt, gibt sehr kräftig die Bayer'sche Probe. Die Ausbeute an ungesättigter Säure ist quantitativ.

b) Verseifung des 1.4.5.5. T.-an-β-Acetyloxypropionsäureesters: Die Reaktion kommt einer Verseifung bei gleichzeitiger Essigsäureabspaltung gleich. Sie liefert ein Produkt von vollkommener Reinheit.

50 gr. Ester in 150 cm³ Alkohol werden versetzt mit 37,5 gr. KOH in 25 cm³ Wasser, es entsteht eine klare Lösung. Schon beim blossen Umschütteln wird die Flüssigkeit warm: man bringt sie auf's siedende Wasserbad und nach zwei Stunden ist die Reaktion vollendet. Nun giesst man in Eiswasser ein, wobei eine vollkommene Lösung entsteht und unter Rühren fällt man mit reiner Salzsäure aus: Weisse, feine Blättchen von gebildeter, ungesättigter Säure, die abgesogen und nachher umkristallisiert werden. Eine kleine Probe reduziert unter Eiskühlung vierprozentiges Permanganat sehr kräftig.

c) Bromierung des 1.4.5.5. T.-an-βOxypropionsäureesters und nachfolgende HBr.-Abspaltung. Wie weiter unten erwähnt wird, kann man durch Einwirkung von HBr.-Eisessig die Hydoxyl-Gruppe nicht durch Brom ersetzen. Ich versuchte dies deshalb mit

Phosphortribromid, was mir auch gelang. Auf 5 gr. Oxyester (3 Mol), lies ich, ohne ein Verdünnungsmittel anzuwenden 5,4 gr. (2 Mol.) Phosphortribromid unter Kühlung zutropfen. Bei jedem Zusatz erfolgt lebhafte Reaktion mit HBr.-Entwicklung. Mit kaltem Wasser von Bromwasserstoff und phosphoriger Säure befreit, zog ich dann mit Aether aus und dampfte denselben nach dem Trocknen ab. Von der schwach gelbgefärbten Flüssigkeit wurde eine Brombestimmung ausgeführt, die folgende Resultate ergab:

Angewandte Substanz: 0,1501 gr.
Gefunden: AgBr. : 0,0620 gr. Gefunden: Br. = 23,68 %
Berechnet: Br. = 26,22 %

Diese Differenz lässt sich durch nachfolgende HBr.-Abspaltung erklären, denn als ich bei einem andern Versuche nach der Einwirkung von Phosphortribromid direkt mit kalter Bikarbonatlösung durchschüttelte, erhielt ich als Mittel von zwei übereinstimmenden Brombestimmungen 19,85 Br., also noch weniger.

Die Bromwasserstoffabspaltung konnte nach zwei Arten ausgeführt werden:

I° Natriumkarbonat, besser aber noch Natriumhydroxyd bewirkten die Abspaltung.

Nach dem Ausaethern wird vacuumdestilliert, wobei der gebildete Ester, der allerdings nicht ganz rein ist, bei 149° (12 mm) übergeht.

II° Bei gewöhnlicher Vacuumdestillation spaltet der 1.4.5.5. T.-an β Brompropionsäureester HBr quantitativ ab und destilliert ebenfalls bei 149° (12 mm).

Dieser Aethylester kann durch Verseifen mit Alk. KOH in die freie Säure übergeführt werden. Die Methode ist jedoch nicht gut; sie liefert keine reine Säure. Die Analysen der nach a) und b) dargestellten Säure, zeigten folgende Zahlen:

Mol. Gew. für $C_{12}H_{20}O_2$ = 196.16

I. Angewandte Substanz: 0.1637 gr.
Gewicht H_2O: 0.1529 gr. Gef.: C = 73.36 %
Gewicht CO_2: 0.4404 gr. H = 10.21 %

II. Angewandte Substanz: 0.1539 gr.
Gewicht H_2O: 0.1392 gr.
Gewicht CO_2: 0.4140 gr.
Gef.: C = 73.39 %, H = 10.29 %
Berechnet: C = 73.41 % H = 10.27 %

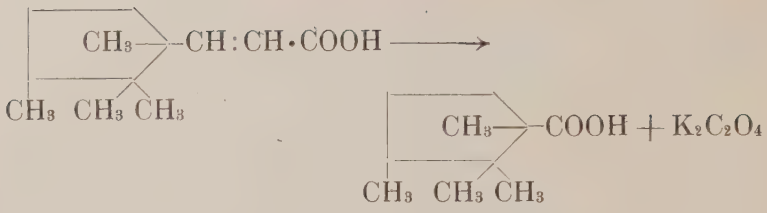
Die 1.4.5.5. T. -an-Akrylsäure-1 ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und hat dabei einen angenehmen Geruch. Aus schwach verdünntem Alkohol umkristallisiert, schiesst sie in prachtvoll glänzendem 4—5 cm langen Kristallnadeln an, die jedoch leicht zerbrechlich sind, sobald die Mutterlauge abdekantiert wird. Der Sm. der reinen Säure liegt bei 101°, er ist sehr scharf. Die Säure löst sich leicht in Aether, Alkohol, Ligroin, Eisessig, Benzol, sie ist schwer löslich in Wasser. Mit Sodalösung bildet sie ein im Ueberschuss leicht lösliches Natriumsalz, das in wunderbaren Blättchen kristallisiert. Das neutrale Salz ist mittelschwer löslich. Zur Polarisation habe ich die Säure unter Verwendung eines Wurstkolbens im Vacuum destilliert, wobei die ganze Portion genau bei 171°, (10 mm) überging.

Polarisation:

	C	D	E	F	$\frac{[F]}{[C]}$	λd
d_{20}	4.62	5.93	7.09	9.53		
$[d]_{20}$	52.06	66.82	79.90	107.39	2.06	642.6
$[M]_{20}$	102.15	131.05	151.75	210.6		

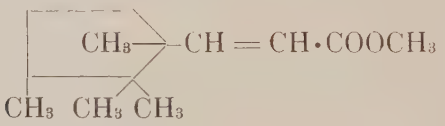
in Benzol:
d = 1 dm
$D\frac{20}{4} = 0.8874$
p = 10 %

Oxydation der ungesättigten Säure: 3 gr. Säure werden gelöst in der doppelttheoretischen Menge reiner Sodalösung, die Lösung stark abgekühlt und solange mit Hilfe eines Tropftrichters vierprozentige Permanganatlösung hinzugegeben, bis die Farbe für längere Zeit bestehen blieb. Ich benötigte dazu 151 cm^3. Hierauf wurde mit Alkohol entfärbt. Nach dem Filtrieren alkalisch eingedampft auf ca. 200 cm^3, fiel auf Zusatz von HCl die gebildete Kampholsäure aus.



Diese wird abgesogen (2,2 gr.) (theor. = 2,6 gr.) mit Thionylchlorid behandelt und in das Paratoluidinderivat übergeführt. Dies zeigte den Schmelzpunkt 95—96°: dadurch wäre also die Konstitution der ungesättigten Säure bestätigt. Hier sei noch erwähnt, dass die Malonsäuresynthese nicht gelingt, was ja begreiflich ist, da wir die Trägheit des Aldehyd in Bezug auf Kondensationsfähigkeit genügend kennen gelernt haben.

1.4.5.5. T.-anakrylsäuremethylester-1.



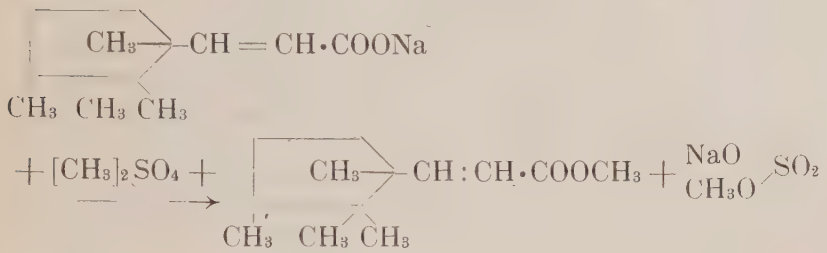
a) Veresterung mit Hilfe von Chlorwasserstoff: 3 gr. ungesättigte Säure werden gelöst in 30 cm³ abs. Methylalkohol. Ein durch den Kühler eingeleitetes Glasrohr dient zum Einleiten von Chlorwasserstoff. Die ganze Apparatur steht unter Chlorkalziumverschluss. Nach vier-stündigem schwachem Kochen wird in Wasser gegossen, wobei sich eine Oelschicht abscheidet, die ausgeäthert, mit Soda durchgeschüttelt und getrocknet wird.

Vacuumdestillation: 2,6 gr. Ester vom Sd. 131—132° (12 mm) Ausbeute: 75 %.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 218,17 für $C_{13}H_{22}O_2$.

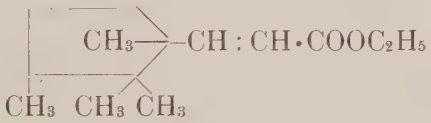
Angew. Substanz: 0.1651 gr.	Gef.:	C = 74.19 %	
Gewicht H_2O: 0.1557 gr.		H = 10.56 %	
Gewicht CO_2: 0.4490 gr.	Ber.:	C = 74.23 %	
		H = 10.58 %	

b) Veresterung mit Dimethylsulfat:



4 gr. Säure werden gelöst in 40 cm³ frisch bereiteter 2½ prozentiger Natronlauge. Man lässt dann 3 gr. Dimethylsulfat zutropfen unter beständigem, kräftigem Schütteln. Die Masse wird fest. Nun wird angeheizt, worauf sich alles wieder verflüssigt und 2—3 Stunden auf dem Wasserbad kochen gelassen, zur Vollendung der Reaktion. Hierauf lässt man Erkalten, versetzt mit Wasser und zieht mit Aether aus. Die Vacuumdestillation ergibt wieder Ester, der zwischen 128—129° (11 mm) siedet. Ausbeute 50 %. Der Ester ist ein farbloses Öel von schwach unangenehmem Geruch.

1.4.5.5. T.-anakrylsäureaethylester-1.



Da ich sehr wenig Material hatte, so betrat ich den sichern Weg der Chlorierung der freien Säure und Eingiessen des Chlorids in abs. Alkohol.

Säurechlorid: 15 gr. Thionylchlorid werden zu 8 gr. Säure gegossen, die Reaktion tritt von selbst ein, wird sehr heftig und kann durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt werden. Man destilliert das Thionylchlorid im Vacuum weg und das farblose, ölige Säurechlorid geht bei 139° (13 mm) über. Es hat kaum einen Geruch und raucht sehr schwach an der Luft.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 214,62 für $C_{12}H_{19}OCl$.

Angew. Subst.: 0.1119 gr.; Gefunden Cl = 16.52 %
Gefunden AgCl: 0.0751 gr.; Berechnet Cl = 16.53 %

Dieser Körper wird nun direkt weiter verarbeitet. Die erhaltenen 8,1 gr. Säurechlorid lässt man in 20 cm³ abs. Alkohol einfliessen, wobei schwache Erwärmung eintritt. Nach zweistündigem Kochen fällt man das Oel mit Wasser aus und äthert nach dem Neutralisieren aus. Der Sd. liegt bei 149 ° (12 mm). Farbloses Oel von schwachem, anhaftendem Geruch.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 224,2 für $C_{14}H_{24}O_2$.

Angew. Substanz: 0.1145 gr.
Gewicht H_2O: 0.1095 gr.
Gewicht CO_2: 0.3164 gr.

Gef.: C = 74.89 %, H = 10.70 %
Ber.: C = 75.00 %, H = 10.71 %

Polarisationen:

	C	D	E	F	$\frac{[F]}{[C]}$	λd
d_{20}	20.41	27.42	32.80	43.83	2.04	
$[d]_{20}$	44.91	57.51	68.80	91.93		647.3
$[M]_{20}$	100.5	126.0	154.2	207.5		

in Substanz: d = 0.5 dm, $D\frac{20}{4}$ = 0.9307, p = 100 %

d_{20}	3.93	5.05	6.03	8.10		
$[d]_{20}$	44.47	57.11	68.19	91.60	2.06	642.7
$[M]_{20}$	99.7	114.6	152.8	205.3		

in Benzol: d = 1 dm, $D\frac{20}{4}$ = 0.8843, p = 10 %

Reaktionen der 1.4.5.5. T. -an-Akrylsäure-1.

Versuche der Anlagerung von HBr.:

Sie misslangen, und brauchen hier kaum näher beschrieben zu werden.

Versuche der Anlagerung von Brom:

Sie wurden sowohl in Chloroform, als auch in Eisessig ausgeführt. Das Brom entfärbt aber nur anfangs, nachher

erfolgt HBr.-Entwicklung. Die Masse verschmiert. Nach diesen Versuchen ist zu erwarten, dass die beiden Reaktionen auch beim Ester der ungesättigten Säure versagen müssen. Dies war — wie schon auf Seite 85 erwähnt — auch der Fall. Brom war ohne Einwirkung, ebenso Bromwasserstoff. Das nämliche Produkt 1.4.5.5. T.-an-β-Brompropionsäureester konnte aus der Oxysäure durch Behandeln mit Phosphortribromid erhalten werden.

Hydrierung der 1.4.5.5. T.-an-Akrylsäure-1.

Die Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff konnte mit katalytischem Nickel ausgeführt werden. Ueber die Einzelheiten der Operation siehe Anmerkung.[1])

1. Versuch: Der Nickelkatalysator wurde in einem kleinen elektrischen Ofen bereitet durch vorsichtige Reduktion von basischem Nickelkarbonat mit Tontellerpulver als Träger. Die eigentliche Hydrierung wurde unter ca. 1/10 Atmosphärenwasserstoffüberdruck bewerkstelligt. 6 gr. Säure werden gelöst in 75 cm³ Alkohol und dann in der Kälte gerade so viel Wasser hinzugefügt, dass der Körper eben in Lösung bleibt. Dazu braucht es ca. 30 gr. Wasser. Leider ist das neutrale Natriumsalz in Wasser ziemlich schwer löslich, denn neutralisiert man die Säure mit der genau berechneten Menge von reiner Soda, so fällt das Salz in einigermassen konzentrierter Lösung schleimig aus. Ein geringer Ueberschuss von Alkali bringt jedoch völlige Lösung hervor. Die Erfahrung hat aber gelehrt, dass Ueberschüsse an OH-ionen hemmend auf die Hydrierung wirken. Die Hydrierung erfordert für 6 gr. Säure 681,6 cm³ Wasserstoff. Bei diesem Versuch wurden verschluckt 695 cm³ im Verlaufe von 5 Stunden. Der Verlauf der Reaktion war langsam, aber kontinuierlich. Die Aufarbeitung geschah folgendermassen: Ansäuren mit Salzsäure und hernach fünfmaliges Durchschütteln mit Aether. Der vom

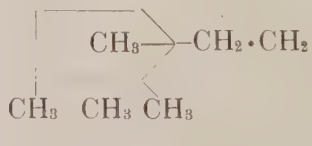
---

[1]) H. Rupe, Festschrift der Naturforsch. Ges. Basel 1917.
K. Takagi, Dissertation Basel, 1918.
A. Akermann, Dissertation Basel, 1918.

Aether befreite Rückstand wird in Alkohol aufgenommen und umkristallisiert.

2. Versuch: 14 gr. äusserst reine, vacuumdestillierte, ungesättigte Säure werden gelöst in 150 cm^3 Alkohol, 60 gr. Wasser hinzugefügt und mit 20 gr. 40 prozentigem Katalysator reduziert. 14 gr. Säure benötigen 1550 cm^3 Wasserstoff. Absorbiert wurden nach der ersten Stunde 720 cm^3, nach der zweiten 980 cm^3, nach der dritten 1170 cm^3, nach fünfstündigem Schütteln 1580 cm^3, welches Volumen sich in der folgenden Stunde nicht mehr änderte. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie oben. Die Säure, ein Homologes der Kampholsäure, hat nach dreimaligem Umkristallisieren den Sm. 89,5—90 °, liegt also tiefer als derjenige der Kampholsäure. Ausbeute 13,4 gr. 95 %. Kristallisiert die ungesättigte Säure in 4—5 cm langen Nadeln, so ist auch dieser Körper ausgezeichnet durch seine wunderbare Kristallisationsfähigkeit. Aus ca. 50 prozentigem Alkohol kristallisiert die Säure in prachtvollen Blättern bis zu 4 cm. Kantenlänge, die jedoch äusserst dünn und von oben gesehen, bienenwabenartig durcheinander gewachsen sind. Die schöne Kristallisationsfähigkeit ist also durch die Hydrierung nicht verloren gegangen, umsoeher muss man erstaunt sein über die Kampholsäure mit ihrem schlechten Kristallisationsvermögen. Die Karboxylgruppe steht bei der letzteren eben direkt am 1.4.5.5. T.-an-Ring, dessen Eigenschaften sie teilt.

Analysen der Substanz: Mol.-Gew. 178,17 für $C_{12}H_{22}O_2$.



Angew. Subst.: 0.1410 gr.; 0.1507 gr.; Gef.: C = 72.60 %, H = 11.18 %

Gew. H_2O: 0.1355 gr.; 0.1408 gr.;
Gew. CO_2: 0.3752 gr.; 0.4007 gr.; Gef.: C = 72.57 %, H = 11.06 %

Ber.: C = 72.67 %, H = 11.19 %.

Die Säure stimmt also auf die oben genannte Formel, also 1.4.5.5. Tetramethylcyclopentanpropionsäure-1.

Polarisation des 1.4.5.5. T. an-propionsäure:

in Benzol:

$l = 1$ dm
$D_4^{20} = 0.8864$
$p = 10\%$

	C	D	E	F	$\frac{[F]}{[C]}$	λd
d_{20}	3.38	4.28	5.06	6.66		
$[d]_{20}$	38.21	48.38	57.20	75.29	1.97	667.1
$[M]_{20}$	75.78	137.06	113.37	149.4		

Die Löslichkeitsverhältnisse der Säure sind: Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig, schwerer in Ligroin. Die Reinigung der Säure zu polarimetrischen Zwecken wird so ausgeführt, dass man 5 gr. Säure in einem geringen Ueberschuss von chemischreiner Soda in 200 cm³ Wasser auflöst. Man kühlt mit einer Eiskochsalzmischung ab, nachdem filtriert worden ist und gibt 2 –3 Tropfen vierprozentige Permanganatlösung hinzu. Nach zehn Minuten wird das überschüssige Permanganat mit einigen Tropfen Alkohol zerstört, das ganze nochmals filtriert und mit reiner Salzsäure wieder ausgefällt. Ausbeute: 4,7 gr.

Magnesiumsalz der 1.4.5.5. T.-an-propionsäure: Dieses ist geeignet zur Charakterisierung der Säure. 2 gr. der Säure suspendiert in 500 gr. Wasser werden mit 5 gr. Magnesiumkarbonat 3 Stunden lang gekocht, nachher muss zweimal filtriert werden um durch's Filter gegangenes Magnesiumkarbonat vollständig zu entfernen und hierauf wird in einer Schale auf dem Wasserbad eingedampft bis zu ca. 80 cm³. Beim Erkalten scheiden sich hübsche Kristallblätter aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser getrocknet und analysiert werden. Die Magnesiumbestimmung geschah durch Glühen des Magnesiumsalzes der Säure. Zu diesem Zweck erhitzte ich vorsichtig in einem Porzellantiegel, steigerte all-

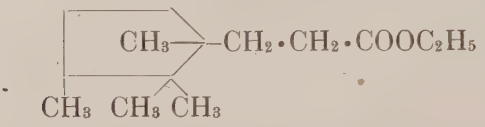
mählich die Temperatur, um dann zuletzt unter voller Flamme eines Teklubrenners zu glühen.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 418,64

$$\left[C_8H_{14}\begin{matrix}CH_3\\CH_2CH_2COO\end{matrix}\right]_2Mg.$$

Ang. Substanz: 0.1864 gr.; Gef.: Mg. = 5.89 %
Gef. MgO: 0.0209 gr.; Ber.: Mg. = 5.80 %

1.4.5.5. T.-an-propionsäureäthylester.



9 gr. der hydrierten Säure werden auf dem Wasserbad mit 16 gr. techn. Thionylchlorid in Reaktion gebracht. Letztere tritt nicht von selbst ein. Nach einstündigem Erwärmen wird das Chlorierungsmittel im Vacuum weggedampft und das Säurechlorid destilliert. Siedepunkt 129 ° bei 12 mm. Farbloses Oel von schwachem Geruch. Die Ausbeute ist beinahe theoretisch.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 216.62.

Angew. Substanz: 0.1567 gr.; Gef.: Cl = 16.33 %
Gefunden Agce: 0.1032 gr.; Ber.: Cl = 16.37 %

8 gr. Chlorid bringt man mit 20 cm³ abs. Alkohol zusammen, schüttelt durch, wobei die Flüssigkeit plötzlich heiss wird. Die Reaktion wird auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Man giesst in 100 cm³ Wasser, äthert aus, schüttelt mit Sodalösung aus und destilliert. Sd. 138°, (12 mm). Der Geruch ist anhaftend und nicht unangenehm. Ausbeute 7,8 gr. Ester.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 226.2 für $C_{14}H_{26}O_2$.

Angew. Substanz: 0.1182 gr. Gef.: C = 74.33 %, H = 11.57 %
Gef. H_{10}: 0.1222 gr.
Gef. CO_2: 0.3230 gr. Ber.: C = 74.20 %, H = 11.58 %

Polarisation des 1.4.5.5. T. -an-propionsäureesters.

	C	D	E	F	$\frac{[F]}{[C]}$	λd
d_{20}	15.20	19.26	22.76	29.70		
$[d]_{20}$	32.32	40.95	48.09	63.15	1.95	671.8
$[M]_{20}$	73.13	92.63	109.40	142.85		

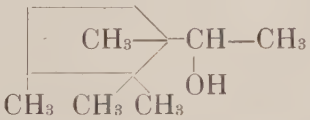
in Substanz:
l = 0.5 dm
D_4^{20} = 0.9407
p = 100 %

d_{20}	2.91	3.68	4.34	5.70		
$[d]_{20}$	32.94	41.66	49.14	64.54	1.959	669.9
$[M]_{20}$	74.5	94.24	111.6	146.0		

in Benzol:
l = 1 dm
D_4^{20} = 0.8832
p = 10 %

B. Grignard'sche Reaktionen.

a) 1.4.5.5. Tetramethylcyclopentanmethylkarbinol-1.



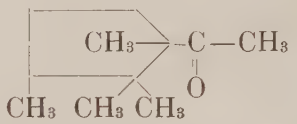
3,3 gr. Magnesiumspähne werden mit 20 gr. Methyljodid in 34 cm³ abs. Aether in Reaktion gebracht. Das heftige Aufsieden muss durch Uebergiessen mit kaltem Wasser gedämpft werden. Man kocht noch 1½ Stunden auf dem Wasserbad. Darauf wird abgekühlt. Durch den langen Kühler lässt man aus dem Tropftrichter langsam eine Lösung von 22 gr. 1.4.5.5. T.-an-Aldehyd in 10 cm³ Aether hinzufliessen. Jeder Tropfen erzeugt heftige Reaktion. Bald scheidet sich das weisse Grignardsalz aus. Nach dem Ausspühlen des Kühlers mit ca. 10 cm³ Aether wird noch zwei Stunden erwärmt, mit Eis-Schwefelsäure zersetzt und nach dem Trocknen destilliert. Das bei 96—98 ° (11 mm) übergehende Oel ist schwer ganz hell zu bekommen, da es sich am Luftsauerstoff sehr leicht oxidiert. Es hat einen angenehmen, schwach kampferartigen Geruch. Ausbeute 15 gr.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 170,17 für $C_{11}H_{22}O$.
Angew. Substanz: 0.0744 gr. Gef.: C = 77.71 %, H = 12.89 %
H_2O-Gewicht: 0.0857 gr.
CO_2-Gewicht: 0.2120 gr. Ber.: C = 77.65 %, H = 12.94 %

Synthetisch habe ich das Karbinol zur Darstellung des 1.4.5.5.-T.-an-Aethylens gebraucht (siehe dort).

Durch Oxydation kam ich zum:

1.4.5.5. Tetramethylcyclopentanmethylketon-1.

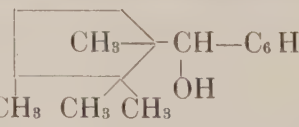


3 gr. des sekundären Karbinols in einer Lösung von 5 cm^3 Eisessig werden mit 0,9 gr. Chromtrioxyd in 10 cm^3 Eisessig oxydiert. Jedes Mal, wenn eine Portion zugesetzt wird, ist starke Erwärmung bemerkbar, die durch Wasserkühlung etwas gedämpft wird. Es wird so solange oxydiert, bis eine schmutzig grünrote Farbe bestehen bleibt. Ich extrahierte mit Aether, den ich nachher mit Sodalösung durchschüttelte und über Magnesiumsulfat trocknen liess. Bei der Destillation gehen zwischen 78—81° (12 mm) 2—3 Tropfen Vorlauf über, bei 96—102° destillieren dann 0,5 gr. einer Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch.

Darstellung des 1.4.5.5. T.-an-Methylketonsemikarbazon.

0.5 gr. Keton versetzte ich mit 0.5 gr. Semikarbazidchlorhydrat, gelöst in einigen Tropfen Wasser. Mit der Spritzflasche wird dann Alkohol hinzugefügt bis gerade Lösung eintritt. Mit festem Kaliumcetat versetzt, fällt nach kurzer Zeit der gewünschte Körper aus, der nach dem Umkristallisieren, den Sm. = 225° zeigt. Dieser stimmt beinahe überein mit dem von Kloppenburg[1]) angegebenen.

1.4.5.5. Tetramethylcyclopentanphenylkarbinol-1.



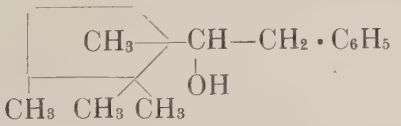
[1]) Ch. Kloppenburg, Dissert. Basel 1919.

Die Verbindung war für mich wichtig, da ich durch Oxydation zum zugehörigen Phenylketon gelangen wollte, was mir jedoch vollkommen misslang. Ich habe die Darstellung des Karbinols deshalb genauer ausgearbeitet: 7,2 gr. Magnesium, 57 gr. Brombenzol und 80 cm³ Aether brachte ich nach dem bekannten Verfahren der Darstellung der Grignard-Lösung in Reaktion. Hat sich alles Magnesium gelöst, so kühlt man ab und lässt unter beständigem Schütteln eine Lösung von 45 gr. 1.4.5.5. T.-an-Aldehyd in 40 cm³ Aether ganz langsam durch den Kühler hinzutropfen. Jeder Tropfen zischt auf. Die Additionsverbindung scheidet sich als weisses Pulver aus und man erwärmt noch eine Stunde auf dem Wasserbad. Darauf lässt man über Nacht stehen und destilliert nach dem Zersetzen mit kalter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom, um unverändertes Brombenzol und gebildetes Diphenyl wegzuschaffen. Das im Kolben zurückbleibende dicke Oel wird destilliert. Bei 11 mm geht das reine Produkt zwischen 172—174° über und erstarrt dann zu einem festen Produkt von Sm. = 55° Auch hier lässt sich oft die leichte Oxydierbarkeit, d. h. Dunkelfärbung in der Kondensationszone beim Destillieren beobachten. Geruch: angenehm.

Analyse der Substanz: Mol.-Gew. = 232,2 für $C_{16}H_{24}O$.

Angew. Substanz: 0.1695 gr. Gewicht H_2O: 0.1572 gr. Gef.: C = 82.60 %; H = 10.38 %
Gewicht CO_2: 0.5132 gr. Ber.: C = 81,69 %; H = 10.41 %

1.4 5.5. Tetramethylcyclopentan-benzylkarbinol-1.



17 gr. Benzylchlorid lässt man mit 2,3 gr. Magnesiummetall und 20 cm³ Aether zusammen reagieren. Man lässt dann langsam 12 gr. (¾ Mol. auf 1 Mol. Benzylchlorid) Aldehyd in der gleichen Menge Aether zutropfen, wobei heftige Reaktion zu beobachten ist. Die sich ausscheidende dicke Magnesium-

verbindung wird noch zwei Stunden gekocht, nachher mit Eisschwefelsäure zersetzt und der Aether nach dem Trocknen abdestilliert. Den Rückstand versetzte ich sofort mit der sechsfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid ohne vorher das Karbinol zu isolieren. Die entstandene Lösung wird während zwölf Stunden zum Sieden erhitzt. Darauf giesst man die braun gefärbte Flüssigkeit in 200 cm^3 Wasser, neutralisiert mit fester Soda, zieht mit Aether aus und destilliert:

Oel	Dampf	Vakuum	Bemerkung
110—115°	75—80°	11 mm	A. Aldehyd
120—170°	80—110°	11 mm	einige Tropf.
175—185°	147—152° 152—160°	11 mm	B. Hauptmeng.
220°	189—192°	11 mm	C. 4 gr.

Die Fraktion A ist wenig Aldehyd, ca. 2 gr., der an der Reaktion nicht teilgenommen hat. Die Fraktion B. bildet die Hauptmenge und bleibt flüssig. Eine Probe in Eisessig gelöst und mit Permanganatlösung versetzt, entfärbt diese recht kräftig, ein Zeichen, dass die ungesättigte Verbindung entstanden ist. Sie konnte jedoch noch kaum rein sein. Fraktion C. zeigte die Bayer'sche Probe nicht, sie musste deshalb aus einer gesättigten Verbindung bestehen. Die ausgeführten Analysen bestätigten dies, die Verbindung war das durch das Essigsäureanhydrid an der Hydroxylgruppe acetylierte Karbinol. Dieses aus Alkohol umkristallisiert schiesst in schönen Nadeln an und zeigt den Sm. 81—82°. Das 1.4.5.5. T.-an-Benzylkarbinolacetat ist geruchlos und in den üblichen organischen Solvenzien löslich. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

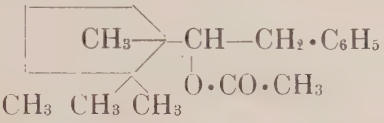
Angew. Substanz: 0.1019 gr.

Gewicht H_2O: 0.0875 gr. Gef.: C = 79.20 %; H = 9.61 %

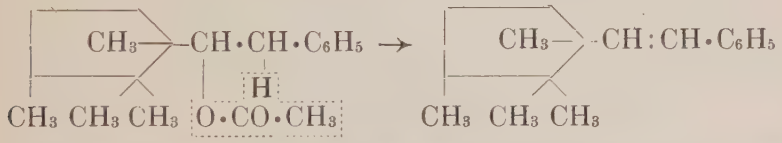
Gewicht CO_2: 0.2959 gr. Ber.: C = 79.11 %; H = 9.78 %

Angew. Substanz: 0.1423 gr.
Gewicht H_2O: 0.1283 gr. Gef.: C = 79.01 %; H = 9.70 %
Gewicht CO_2: 0.4122 gr.

Die prozentuale Zusammensetzung stimmt also auf die Formel:



Fraktion B. und C. löste ich nun kurzerhand in Alkohol auf, brachte 50 prozentige Kalilauge hinzu, um nachher während vier Stunden zu erwärmen. Das in Wasser ausgefällte Produkt wird vacuumdestilliert. Zwischen 146—149° geht bei 11 mm eine Verbindung über, die sofort erstarrt. Ihr Sm. liegt nach zweimaligem Umkristallisieren bei 51°. Sie kristallisiert in schwach blau fluoreszierenden Blättchen (ähnlich wie Karbazol) aus verdünntem Alkohol, die einen sehr angenehmen an Stilben erinnernden Geruch haben, nur ist er noch stärker und feiner. Die Reaktion hätte sich also unter Essigsäureabspaltung so vollzogen:

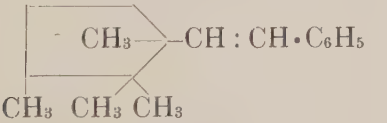


Dieses ungesättigte Produkt reduziert vierprozentige Permanganatlösung stark und zeigt folgende Analysen:

Angew. Substanz: 0.0992 gr. Gef.: C = 89.39 %
Gewicht H_2O: 0.0935 gr. H = 10.55 %
Gewicht CO_2: 0.3247 gr. Ber.: C = 89.28 %
H = 10.60 %

Die Zahlen stimmen also auf den Körper:

sym. 1.4.5.5. T.-an-phenylaethylen-1.



Zusammenstellung der Resultate.

1. Kapitel.

Ausgangsmaterial.

1. Ausarbeitung der Methode zur Darstellung der Kampholsäure.
2. Chlorierung der Kampholsäure mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid.

2. Kapitel.

1.4.5.5. Tetramethylcyclopentankarbinol-1.

3. Darstellung der Ester der Kampholsäure aus Säurechlorid und Alkohol.
   a) Kampholsäureisobuthylester.
   b) Kampholsäureisoamylester.
   c) Kampholsäurephenolester.
   d) Kampholsäurenaphtolester.
4. Reduktion dieser Ester nach Bouveault-Blanc:
   Die Bouveault-Blanc'sche Methode ist abhäng vom Grade der Verseifbarkeit der einzelnen Ester.
5. Reindarstellung des 1.4.5.5. T.-ankarbinols.

3. Kapitel.

1.4.5.5. Teramethylcyclopentanaldehyd-1 und seine Kondensationsreaktionen:

6. Darstellung des Aldehyds:
   a) durch Oxydation der 1.4.5.5. T.-an-Karbinol
   b) nach der Merling'schen Methode:
   Dies geschah über folgende Verbindungen:
7. Kampholsäureanilid.
8. Kampholsäurephenylimidchlorid.
9. Kampholsäurediphenylamidin.
10. Kampholsäurediphenylmethylendiamin und Verseifung desselben.
11. 1.4.5.5. T.-an-aldehydsemikarbazon.
12. 1.4.5.5. T.-an-aldehydoxim.
13. 1.4.5.5. T.-an-phenylhydrazon.
14. 1.4.5.5. T.-an-p. nitrophenylhydrazon.
15. 1.4.5.5. T.-an p. bromphenylhydrazon.

4. Kapitel.

Additions-Reaktionen des Aldehyds.

16. Addition von Ammoniak.
17. Addition von Bisulfit.
18. Addition von Blausäure.
19. 1.4.5.5. T.-an-aldehydacetal.

Reformatzky'sche Synthese:

20. 1.4.5.5. T.-an-oxypropionsäureaethylester.
21. 1.4.5.5. T.-an-oxypropionsäure.
22. 1.4.5.5. T.-an-βacethyloxypropionsäureaethylester.
23. 1.4.5.5. T.-an-βbrompropionsäureaethylester.
24. 1.4.5.5. T.-an-acrylsäure.
25. 1.4.5.5. T.-an-acrylsäurechlorid.
26. 1.4.5.5. T.-an-acrylsäureaethylester.
27. 1.4.5.5. T.-an-acrylsäuremethylester.
28. 1.4.5.5. T.-an-aethylen-1.
29. 1.4.5.5. T.-an-propionsäure.
30. 1.4.5.5. T.-an-propionsäureaethylester.
31. 1.4.5.5. T.-an-propionsäurechlorid.

Grignard-Reaktionen:

32. 1.4.5.5. T.-an-methylkarbinol-1.
33. 1.4.5.5. T.-an-methylketon-1.
34. 1.4.5.5. T.-an-phenylkarbinol-1.
35. 1.4.5.5. T.-an-benzylkarbinol-1.
36. 1.4.5.5. T.-an-benzylkarbinolacetat-1.
37. sym. 1.4.5.5. T.-an-phenylaethylen-1.

5. Kapitel.

1.1.4.5.5. Pentamethylcyclopentan.

38. 1.4.5.5. Aldehyddichlorid-1.
39. 1.1.4.5.5. Pentamethylcyclopentan.
40. Optisch untersucht wurden folgende Körper:
    a) 1.4.5.5. T.-an-Aldehyd.
    b) 1.4.5.5. T.-an-Arylsäure.
    c) 1.4.5.5. T.-an-Arylsäureester.
    d) 1.4.5.5. T.-an-Propionsäure.
    e) 1.4.5.5. T.-an-Propionsäureester.

Vita.

Ich, Paul Läuger von Basel, wurde geboren in Basel am 16. Januar 1896, als Sohn des Lorenz Läuger, Schreiner und der Margaretha Emma geb. Dätwyler von Basel.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, die Untere- und die Obere-Realschule und erhielt dort im Oktober 1914 das Reifezeugnis.

Kaum immatrikuliert, wurde ich im November 1914 zum Militärdienst aufgeboten und konnte demzufolge meine Studien erst im Frühjahr 1915 beginnen. Ich arbeitete erst in der anorganischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und durfte im Sommersemester 1916, sowie im darauffolgenden Wintersemester 1916/17 daselbst Vorlesungsassistent sein. Ich bestand im März 1917 das anorganische und, nachdem ich ein Semester in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe gearbeitet hatte, im Oktober selbigen Jahres das organische Verbandsexamen. Im gleichen Monat begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, die ich ein Jahr später abschliessen konnte.

Seit dem 1. Februar 1918 war es mir vergönnt, im organischen Laboratorium die Stelle eines Lehrassistenten inne zu haben, wo ich bis Ende gleichen Jahres verblieb.

Mein Dank gilt in besonderem Masse meinen beiden verehrten Lehrern, den Herren Professoren H. Rupe und Fr. Fichter, die mir während meiner ganzen Studienzeit ihr Wohlwollen in gütiger Weise entgegengebracht haben.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

H. Rupe, Fr. Fichter, G. Senn, A. Hagenbach, A. L. Bernoulli, H. Zickendraht, H. Veillon, E. Hecke und K. Bassalik.